N° d'Ordre : 113

Année 1960

THESES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jean-Louis WEILL

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS RELATIVES A LA TEXTURE, LA STRUCTURE, L'ACIDITE ET L'ACTIVITE CATAYLYTIQUE DES GELS MIXTES SILICE ALUMINE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Avril 1960

devant la Commission d'examen :

MM.	M. PRETTRE	Président
	Ch. EYRAUD	Membres du Jury
	J.-C. MERLIN	
	Y. TRAMBOUZE	

N° d'Ordre : 113

Année 1960

THESES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le titre d'Ingénieur-Docteur

par

Jean-Louis WEILL

Ingénieur Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès-Sciences

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS RELATIVES A LA TEXTURE, LA STRUCTURE, L'ACIDITE ET L'ACTIVITE CATAYLYTIQUE DES GELS MIXTES SILICE ALUMINE

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 7 Avril 1960

devant la Commission d'examen :

MM.	M. PRETTRE	Président
	Ch. EYRAUD	Membres du Jury
	J.-C. MERLIN	
	Y. TRAMBOUZE	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. LONGCHAMBON
M. DOUIN

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN
de LAREMBERGUE
DOEUVRE
SOLLAUD
MENTZER

Doyen

M. H.GAUTHIER

Assesseur

M. PRETTRE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DOUIN	Botanique
MOUSSA	Chimie Nucléaire
GAUTHIER H.	Géologie
DEJARDIN	Physique générale
THIBAUD	Physique nucléaire
EYRAUD H.	Calcul différentiel et intégral
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KÜHNER	Microbiologie et Mycologie
CORDIER	Physiologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY	Directeur de l'Observatoire, Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
VIRET	Géologie
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
BRACONNIER	Mathématiques
CUEILLERON	Chimie
EYRAUD Ch.	Chimie minérale
BOUTILLIER	Minéralogie
BOIDIN	Botanique
JAFFARD	Mathématiques
MESNARD	Physique

Maîtres de Conférences

MM.	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	LAVIOLETTE	Zoologie
	GRANDMONTAGNE	Physique
	GIGOUT	Géologie
	TEICHNER	Chimie industrielle
	DREUX	Chimie organique et S.P.C.N.
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PISTOULET	Physique générale
	GAUME	Physique
	PACHECO	Chimie biologique
	de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PHILBERT	Physique nucléaire
	PERES	Physiologie
	LAFORGUE	Physique M.P.C.
	BERSILLON	Physiologie végétale , S.P.C.N.
	LEGAY	Zoologie expérimentale, S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	DAVID	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie

Chargés de Cours Complémentaires

Mme	FIASSON	Zoologie
MM.	PENNANEAC'H	Mathématiques générales
	BERNARD Roger	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	COTILLON	Géologie appliquée
	STRIFFLING	Météorologie et Physique du Globe
	MAZENOT	Géologie- Agrégation
	MURET	Botanique - Agrégation
	FIASSON	Zoologie - Agrégation
	TRANCHAT	Physique-Chimie - Agrégation
	SALLES	Mathématiques
	PERNOUX	Physique
	EYRAUD Yvan	Physique
	BENE	Physique

Secrétaire

M. ROUX

A mon Maître, Marcel PRETTRE .

Professeur à la Faculté des Sciences,
Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon,
Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse.

En témoignage de mon profond respect
et de ma vive gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0046

A la mémoire de ma Mère

A ma femme

A mes enfants

A tous les miens .

INTRODUCTION

Le pétrole brut, quelle que soit son origine géographique, est constitué par un grand nombre de substances hydrocarbonées.

Pour obtenir des produits commerciaux, les raffineurs séparent les types d'hydrocarbures en un certain nombre de fractions par la distillation sous pression atmosphérique puis sous vide. Parmi la gamme étendue des produits ainsi obtenus, certains sont en excès d'autres manquent sur un marché d'ailleurs en continuelle évolution.

C'est pourquoi l'industrie du pétrole a mis au point différents procédés permettant de transformer les fractions de faible valeur commerciale en produits indispensables à la vie économique des pays modernes.

Parmi ces procédés, le craquage[1] permet de rompre des molécules d'hydrocarbures C_{15} C_{18} par exemple en molécules $C_7C_8C_9$. Les produits obtenus ont une teneur élevée en octane et isooctane et sont des carburants de bonne qualité.

La première dégradation industrielle d'hydrocarbures s'effectuait à une température de 550°C et une pression de 50 kg/cm^2 permettant de rompre des molécules lourdes en essence sans obtenir des quantités trop élevées en gaz.

Mai si l'on opère en présence de catalyseurs oxydes les réactions dues à la chaleur sont accélérées et se produisent plus aisément. C'est le principe du craquage catalytique, dû à l'ingénieur Français Houdry, et mis au point dès 1936 aux Etats Unis. Ce procédé a pris un essor considérable pendant la deuxième guerre mondiale.

Dans le procédé fluide la réaction de craquage des fuels s'effectue à 490°C, le catalyseur est régénéré à 600°C, après avoir été débarrassé des traces d'hydrocarbures par un courant de vapeur d'eau, l'air nécessaire à la combustion du carbone déposé sur le catalyseur étant envoyé par une soufflerie.

Les premiers catalyseurs employés étaient des terres naturelles telles que la montmorillonite et l'halloysite; ce sont des silicates d'alumine très impurs qui doivent subir préalablement un traitement activant. On utilise maintenant presque exclusivement des catalyseurs synthétiques préparés par une industrie nouvelle à partir de gels de silice auxquels sont ajoutés différents oxydes tels que l'alumine, la magnésie, la zircone ou l'anhydride borique. Toutefois la pratique industrielle a seule consacré les catalyseurs silice alumine.

Boyler[2] et ses collaborateurs suggèrent néanmoins que l'on revienne à l'utilisation de substances naturelles telles que le kaolin pour accroître l'indice d'octane des essences, et diminuer la quantité de coke déposé sur le catalyseur.

Etant donnée la grande importance industrielle du procédé de nombreux chercheurs ont essayé d'expliquer le mécanisme de l'activité des catalyseurs silice alumine vis à vis des hydrocarbures.

Nous nous sommes proposés, au cours de ce travail, de suivre l'évolution de certaines propriétés physico-chimiques et de l'activité catalytique de ces gels mixtes en fonction de traitements thermiques et hydrothermiques préalables, à des températures voisines de leur emploi industriel.

Dans un premier chapître nous résumerons les travaux ayant conduit à l'élaboration des principales théories actuellement connues pour expliquer soit le mécanisme de l'activité catalytique de ces masses de contact soit l'évolution des propriétés physico-chimiques en fonction de la température.

Le chapitre deuxième exposera les résultats de nos tra-

vaux sur la texture des gels mixtes silice alumine.

Dans le troisième chapître nous étudierons la structure de nos catalyseurs par différentes méthodes: Analyse thermique différentielle et Radiocristallographie.

Les mesures d'"acidité" seront abordées dans le quatrième chapître.

Le cinquième et dernier chapître montrera l'évolution de l'activité catalytique en fonction de traitements thermiques et hydrothermiques préalables, à l'aide du test de dégradation du cumène en benzène et propène. Enfin nous relierons entre elles et interpreterons, les différentes propriétés mises en évidence au cours de ce travail; avant d'aborder une brève conclusion proposant une hypothèse qui expliquerait la chute de l'activité catalytique d'un gel traité à une température supérieure à 600°C.

Ce travail a été effectué, dans le cadre de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, au laboratoire de Chimie Industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la haute direction de Monsieur le Professeur Prettre.

Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour les conseils qu'il nous a prodigués au cours de nos recherches et pour l'aide et les encouragements qu'il nous a apportés dans l'achèvement de ce travail. Nous ne saurions oublier l'appui moral que nous avons toujours trouvé auprès de lui.

Qu'il nous soit permis également d'adresser nos remerciements à MM. les professeurs Ch.Eyraud, Merlin et Trambouze qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont encore à la Compagnie Française de Raffinage et plus précisément à MM. Laurent, Febvay et Gislon, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous tenons tout particulièrement à dire à Monsieur Y.Trambouze, Maître de Recherches au C.N.R.S., notre reconnaissance

pour l'intérêt constant et extrêmement attentif qu'il a manifesté tout au long de ce travail, nous guidant dans nos travaux et nous aidant dans la discussion des résultats.

Il nous est particulièrement agréable de remercier Monsieur M.Perrin, Chargé de Recherches au C.N.R.S., pour l'aide qu'il nous a apportée tant par sa grande connaissance des techniques expérimentales que par celle des problèmes traités dans ce mémoire, particulièrement la mesure des activités catalytiques, ainsi que Mademoiselle D.Barthomeuf, Assistante à la Faculté des Sciences. Tous nous ont efficacement aidé, et sans eux ce travail d'équipe si sympathique, n'eut pas été possible.

Nos remerciements vont encore à Louis de Mourgues, à nos camarades Pierre Turlier et Georges Nageotte ainsi qu'au personnel technique et administratif du service de Chimie Industrielle.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire, trouver ici l'expression de notre amicale sympathie.

CHAPITRE PREMIER

Nous avons montré dans notre introduction l'importance extrême du procédé de craquage catalytique des hydrocarbures.

Aussi n'est-il pas surprenant que de nombreux chercheurs aient étudié les propriétés des catalyseurs utilisés. Depuis une quinzaine d'années le nombre de travaux publiés sur cette question ne cesse de croître, et ceci est extrêmement intéressant, car ces recherches ont permis de mettre au point des méthodes d'études valables qui permettent de comparer entre elles les différentes propriétés de ces masses de contact.

Un catalyseur, pour être utilisable, doit avoir de bonnes propriétés mécaniques, des propriétés physiques superficielles et des propriétés chimiques qui concourent à son activité catalytique dans la réaction envisagée.

L'étude des propriétés mécaniques et plus particulièrement de la résistance à l'usure a fait l'objet de nombreux brevets relatifs à la fabrication de gels catalyseurs à base de silice sous forme de particules microsphériques[3].

Sans négliger l'étude des propriétés mécaniques, les chercheurs ont surtout étudié des propriétés plus en rapport avec l'activité catalytique.

Prettre parlant des masses de contact en tant que solide catalyseur dit :[4] "Un solide intervient en catalyse par son interface. Ce sont donc les propriétés superficielles du solide catalytique qu'il faut le mieux connaître. Ces propriétés sont liées à l'énergie superficielle qui varie beaucoup avec l'état de division du solide. De plus dans l'état actuel de nos moyens

d'investigation, il est rare d'avoir une voie directe d'accès à ces propriétés qui ne peuvent être généralement décelées et, dans une certaine mesure, évaluées que par certaines de leurs conséquences, l'adsorption et la catalyse elle-même ."

Comme le préconise notre Maître, nous examinerons les voies d'accès indirectes aux propriétés catalytiques avant d'aborder celles de la catalyse elle-même.

I. ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES SUPERFICIELLES DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE.

Tous les auteurs utilisent la méthode mise au point par Brunauer, Emmett et Teller[5] qui consiste à mesurer le volume d'un gaz adsorbé en couche unimoléculaire sur un solide doué de propriétés superficielles à une température voisine de celle du point d'ébullition de l'adsorbat. Le tracé de l'isotherme d'adsorption-désorption permet d'obtenir des renseignements assez précis sur le volume et le rayon des pores en appliquant les méthodes de Barrett, Joyner et Hallenda[6] de Pierce[7] ou de Innes[8]. La méthode B.E.T. permet en outre le calcul de la surface spécifique (m^2/g) en utilisant l'appareillage décrit par S.Teichner[9] et Y.Carteret[10].

Dans un important travail H.E.Ries[11] a étudié par ces méthodes l'influence de chauffages effectués dans diverses atmosphères sur la surface spécifique, le volume des pores et leurs rayons ainsi que la répartition approximative de ceux-ci, sur des catalyseurs frais et usés.

Il ressort de cette étude:

1) que les gels silice alumine ont une texture relativement stable; la surface spécifique ne subit une chute brutale qu'entre 800° et 1000°C selon les types de catalyseurs étudiés. Ce fait est caractéristique du frittage hétérogène.

2) que les catalyseurs chauffés en présence de vapeur d'eau ont un rayon de pores plus grand et une surface plus petite que ceux chauffés à l'air.

3) que le chauffage en présence de vapeur accélère la détérioration du catalyseur et lui confère des propriétés identiques à celles que lui aurait donné un long usage industriel.

Barrett, Sanchez et Smith[12] montrent qu'il y a collapsus des structures poreuses et perte de l'activité catalytique lorsque des catalyseurs à 25 % d'alumine ont été chauffés à des températures comprises entre 700 et 1250°C, la phase amorphe se transformant alors en phase cristalline (mullite et alumine gamma). Ces auteurs étudient également l'action de la vapeur à 566°C; ils observent une baisse d'activité catalytique et une diminution de la surface spécifique. Toutefois la stabilité de la surface est plus prononcée que celle de l'activité catalytique.

Ramser et Hill[13] étudiant la structure physique de catalyseurs silice alumine industriels dont la teneur est d'environ 10 % d'alumine chauffent l'un d'eux à 870°C pendant deux heures en l'absence de vapeur d'eau. Ils constatent que la surface spécifique diminue de 69 % et que le volume de pore s'accroît de 7 %, tandis qu'en présence de vapeur d'eau à 620°C la surface spécifique s'abaisse de 79 % en même temps que le volume de pores décroît de 24 %. Les auteurs étudient en outre l'influence de la teneur en carbone (coke) sur le déclin de la surface.

Pour Adams et Voge[14], le mécanisme qui régit la désactivation aux hautes températures semble être dû au frittage hétérogène résultant du collapsus des structures poreuses qui s'agglomèrent à la masse comme dans le processus de fusion; cette hypothèse est étayée par le fait que le volume de pore décroît linéairement en fonction de la surface.

Schlaffer, Morgan et Wilson[15] font une étude cinétique des changements de structure sur les catalyseurs silice alumine en

fonction de traitements thermiques et hydrothermiques. Leurs résultats montrent que les catalyseurs chauffés dans l'air sec ont une évolution qui n'est pas uniquement dûe à un processus purement thermique, mais partiellement causé par la vapeur d'eau intrinsèque à une température considérée. Cependant l'influence de la vapeur diminue rapidement avec le temps.

de Mourgues[16] a montré également l'évolution de la surface spécifique en fonction de traitements thermiques préalables dans l'air ou sous vide sur des catalyseurs silice alumine à teneur variable en alumine. Il montre que la surface spécifique décroît lentement pour des chauffages compris entre 200 et 600°C, puis plus brutalement pour des températures supérieures à 700°C.

Dobychin et Tsellinskaya[17] ont montré que l'activité par unité de surface de catalyseurs silice alumine vis à vis de la désalkylation du cumène reste constante, alors que la surface de ce catalyseur varie dans une large mesure à la suite de traitements à la vapeur à hautes températures.

L'importance des propriétés superficielles des catalyseurs silice alumine n'est plus à souligner après avoir résumé les travaux ci-dessus cités; toutefois elle ne doit pas être surestimée.

En effet Maatman et Prater[18] ayant traité un catalyseur silice alumine à 10 % d'alumine à 550°C en atmosphère de vapeur d'eau lui redonnent les conditions d'hydratation qu'il avait avant traitement à la vapeur, en le plaçant à température ambiante en atmosphère humide (100 % H.R.) et le chauffent ensuite dans l'air sec à 450°C pour éliminer l'excès d'eau. Ces auteurs montrent que le déclin de l'activité catalytique qui est rétablie par ce traitement est indépendant de la surface, car le regain d'activité dû au traitement à l'air humide n'est pas accompagné d'une augmentation de surface. Ils en concluent que les sites catalytiquement actifs ne peuvent pas être situés très loin sous la surface en se fondant sur le fait qu'une décroissance de la surface implique

une augmentation de l'épaisseur de la paroi des pores.

La réhydratation des catalyseurs est, comme nous venons de le voir, extrêmement importante, c'est pourquoi Trambouze, de Mourgues et Perrin[19] ont montré qu'un catalyseur chauffé jusqu'à 600°C (1ère déshydratation) puis laissé à température ambiante jusqu'à reprise de poids initial et chauffé à nouveau à 600°C (2ème déshydratation) perdait cette deuxième eau d'adsorption à des températures plus basses que la première. Ces auteurs concluent qu'il n'y a pas réhydratation structurale, car la deuxième eau d'adsorption n'est fixée que par des forces d'adsorption physique.

Si cette deuxième eau relève bien des propriétés physiques superficielles des catalyseurs silice alumine, il n'en est pas de même de la première eau d'adsorption qui caractérise les propriétés chimiques "acides" et semble jouer un grand rôle dans la catalyse de la réaction de craquage des hydrocarbures.

II. ACTIVITE CATALYTIQUE ET PROPRIETES CHIMIQUES DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE.

Les différentes propriétés chimiques et plus particulièrement "acides" des catalyseurs ont rarement été étudiées seules, mais presque toujours interprétées à la lumière de l'activité catalytique du produit étudié, c'est pourquoi il nous a semblé important de rappeler brièvement les différents tests d'activité catalytique utilisés dans les laboratoires.

1) Activité catalytique

Les tests d'activité catalytique sont nombreux et reposent presque tous sur le même principe: mesure de la quantité d'hydrocarbures transformés à une température déterminée sur un catalyseur bien défini.

Le "Cat.Crack.A"[20] procède au craquage d'un gas-oil connu à 426°C, il donne les pourcentages d'essence (point final

de distillation 210°C) et de gaz obtenus, et celui de coke déposé sur le catalyseur. Ce procédé s'il donne des valeurs comparatives extrêmement intéressantes pour l'industrie, ne permet pas les études cinétiques nécessaires à l'interprétation théorique.

C'est pourquoi les chercheurs utilisent des réactions moins complexes pour tester leurs catalyseurs.

Les plus couramment utilisées, que nous citons pour mémoire, sont: le transfert d'hydrogène, la polymérisation du propylène, le craquage du cétane, la décomposition de l'acide formique, la déshydratation de l'alcool éthylique et le craquage du cumène (isopropylbenzène).

Le craquage du cumène présente pour nous de nombreux avantages: en effet la réaction mise en oeuvre est simple puisque les produits de cette réaction sont le benzène et le propène; de plus il y a rupture d'une liaison C-C ce qui permet à ce test d'être représentatif dans une certaine mesure, du craquage des hydrocarbures C_{15}-C_{18}; enfin ce procédé a été déjà très étudié et est utilisé par de nombreux chercheurs ce qui permet de comparer leurs résultats.

Les études antérieures du craquage du cumène sur les catalyseurs silice alumine ont porté plus particulièrement sur la production du coke[21][22], la profondeur maximum des sites actifs[18], les cinétiques[23], l'effet de diffusion sur les cinétiques[24], et les propriétés d'adsorption sur les sites actifs de plusieurs inhibiteurs (pyridine et quinoleine); de plus les résultats obtenus avec des réacteurs "différentiel et intégral" sont comparés et donnent les mérites de chacun[25].

Nous ne saurions terminer ce rapide aperçu des tests d'activité catalytique sans citer un procédé original, dont le principe diffère considérablement de celui des méthodes ci-dessus exposées.

Stone et Rase[26] montrent comment ils mesurent en 5 mi-

nutes l'activité de catalyseurs fluides à l'aide de l'analyse thermique différentielle: l'adsorption d'un gaz actif (en dessous de sa température de décomposition) sur un échantillon de catalyseur est comparée simultanément à celle du même gaz sur un matériau de propriétés physiques identiques mais catalytiquement inerte. La différence de température entre le catalyseur et le matériau inerte est proportionnelle au nombre de sites actifs, par conséquent à l'activité catalytique. Le gaz actif peut être fortement chimisorbable; l'eau, l'ammoniac, et des composés organiques azotés ont été utilisés avec satisfaction.

Cette technique peut être utilisée à la détermination du taux de carbone, aux études d'empoisonnement, aux mesures de chaleur de chimisorption ainsi qu'à l'étude de nombreuses propriétés chimiques de catalyseurs.

Mais d'autres méthodes, très nombreuses, sont utilisées pour l'étude des propriétés chimiques des catalyseurs silice alumine.

2) Structure, propriétés chimiques "acides", et hypothèses sur la constitution des sites catalytiquement actifs.

A- STRUCTURE DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE

De nombreux auteurs ont étudié tout une série de gels, allant de la silice pure à l'alumine pure par analyse thermique différentielle et radiocristallographie.

L'analyse thermique différentielle effectuée sur l'alumine pure ou sur des gels à teneur variable en alumine présente un pic exothermique vers 1000°C; ce résultat a été mis en évidence par West et Gray[29], Wiegmann et Horte[30] et Cole et Demediuk[32].

Si les gels sont préparés dans certaines conditions le pic présente un doublet dont les maxima d'intensité sont différents[29][30], cela montrerait que le phénomène relève de l'effet

Hedwall[31].

Pour West et Gray[29] le premier pic de ce doublet caractérise la cristallisation de l'alumine gamma tandis que le deuxième serait dû à la cristallisation du spinelle aluminate d'hydrogène ($H\ Al_5O_8$) suivie de la réaction du spinelle avec la silice libre pour donner de la mullite selon le schéma suivant:(teneur en Al_2O_3 comprise entre 8,9 et 39,9 %)

$$Al_2O_3(\text{amorphe}) \longrightarrow Al_2O_3 \text{ gamma}$$

$$5\ Al_2O_3,H_2O(\text{amorphe}) \longrightarrow 2\ H\ Al_5O_8$$

$$4\ H\ Al_5O_8 + 5\ Si\ O_2 \longrightarrow 5(2\ Al_2O_3,SiO_2) + 2\ H_2O$$

Pour des teneurs en alumine comprises entre 50,3 et 74,5 % il n'y a pas de doublet et le pic exothermique à 980°C serait caractéristique de la cristallisation de la mullite et d'un peu d'alumine gamma; un deuxième pic exothermique entre 1200 et 1400°C est caractéristique de la réaction de l'alumine gamma avec la silice pour donner de la mullite.

Pour d'autres auteurs, le pic à 980°C traduirait principalement la formation de sillimanite avec quelques traces d'alumine gamma et de mullite[30] ou principalement celle de mullite[32].

Oblad, Milliken et Mills[27] et de Mourgues[16] examinent une série de gels mixtes à teneur variable en alumine par la seule diffraction des rayons X. Ils obtiennent pour des échantillons traités à des températures proches de celle de la catalyse (400-700°C) des clichés tout à fait caractéristiques de la phase amorphe, seuls les gels d'alumine pure présentent déjà à ces températures la structure de l'alumine gamma.

Par calcination à 1000°[16] ou à 1260°C[27], différents auteurs observent la cristallisation de la phase amorphe. Pour des teneurs en alumine comprises entre 0 et 15 % en poids il y a formation de cristobalite[27]. Si la teneur est entre 15 et 36 %[27] ou entre 8 et 41 %[16] il y a formation de mullite[16][27]. Cette

apparition de mullite a été constatée dans des conditions analogues par Barrett Sanchez et Smith[12] et par Roy et Osborn[28] mais dans ce dernier cas, la mullite n'apparaît qu'après un traitement à la vapeur d'eau à 550°C.

L'ensemble de ces résultats montrent la difficulté de se représenter clairement l'effet d'un traitement thermique sur les phénomènes de cristallisation partielle des gels mixtes silice alumine initialement amorphes.

B- PROPRIETES CHIMIQUES "ACIDES" DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE .

La notion d'acidité pour un solide peut se définir par le nombre de cations qu'il peut échanger ou la quantité de base qu'il peut fixer. Actuellement on est amené à distinguer deux formes d'acidité, l'une liée à la présence d'un proton dissociable : acidité de Brönsted, l'autre liée à la présence dans le solide de sites accepteurs d'une paire d'électrons: acidité de Lewis.

C'est semble-t-il Gayer[33] en 1933 qui le premier signala les propriétés acides d'un composé silice alumine.

Mais les méthodes de mesure des acidités de ces solides sont nombreuses et malheureusement chacune d'elle donne des résultats différents pour un même produit, montrant ainsi la complexité du phénomène et le nombre important de paramètres dont elle dépend.

La méthode dite de l'"Indice de Potasse"[34] a connu des heures glorieuses dans les laboratoires industriels. Le catalyseur était "titré" par une base en solution aqueuse. Grenall[35] utilise une solution de NaCl substituant l'ion hydrogène de l'argile par un ion sodium et dosant H^+ libéré. Maehl[36] utilise une méthode analogue, mais avec l'acétate d'ammonium, il y a échange entre NH_4^+ et H^+, l'acide acétique libéré est dosé potentiométriquement. Cette méthode est très utilisée, elle a été améliorée et précisée par C.J.Planck[37] et Trambouze, de Mourgues et Perrin[16][19], et

l'on considère généralement qu'elle est caractéristique de l'acidité de Brönsted. Milliken, Mills et Oblad[38] proposent pour mesurer l'acidité des mélanges catalyseurs eau, soit de mesurer le dégagement de gaz carbonique d'une solution de bicarbonate de sodium, soit de déterminer l'accélération de l'inversion du saccharose catalysée par le gel silice alumine étudié.

Toutes ces méthodes ont l'inconvénient majeur de faire le titrage en solution aqueuse, or il se produit une réaction entre le catalyseur et l'eau[27].

C'est pourquoi de nombreux chercheurs ont pensé mesurer l'acidité en milieu non aqueux.

Tamele[39] fait la titration de l'acidité en suspension benzènique, la n-butylamine étant la base, et le p-diméthylaminoazobenzène servant d'indicateur d'adsorption.

Walling[40] montre que les catalyseurs silice alumine ont une acidité de surface assez forte, il détermine une force acide en utilisant des indicateurs d'adsorption dont les p_K sont compris entre 0,4 et 3,3; le catalyseur étant en suspension dans l'isooctane. La force de l'acidité est considérée comme la faculté de la surface à convertir une base adsorbée en son acide conjugué. Ces méthodes ont été utilisées et précisées par Johnson[41], Benesi[42], Sander et Klöppel[43].

Chessick et Zettelmoyer[44] cherchent à donner une image topographique du nombre des sites acides ainsi que leur force individuelle, c'est à dire la distribution de l'énergie des sites qu'ils déterminent à partir des mesures des chaleurs d'immersion dans une base organique simple.

Cherchant à mesurer l'acidité de Lewis, Y.Trambouze[45] neutralise le catalyseur acide en suspension benzènique par une base de Lewis(dioxane ou acétate d'éthyle), l'indice de fin de réaction étant caractérisé par une cassure dans la courbe élévation de température, volume de base ajoutée.

A l'exception de cette dernière, les méthodes opérant en solution non aqueuse caractérisent l'acidité totale.

Un autre groupe de procédés consiste à mesurer l'adsorption sur le solide de base en phase gazeuse.

Mills, Boedeker et Oblad[21] étudient l'adsorption de pyridine et de quinoléine à l'aide d'une thermobalance et mesurent la prise de poids.

Escard[46] cherchant à mesurer l'acidité structurale, effectue les isothermes d'adsorption-désorption d'ammoniac sur des argiles.

Mapes et Eischens[47] ont essayé de différencier les acidités en étudiant l'absorption Infra-Rouge de l'ammoniac chimisorbé sur le solide.

Richardson et Benson[48] étudient le processus de désorption de la pyridine et de la triméthylamine à l'aide d'une thermobalance Mac-Bain.

Voltz et Weller [49] cherchent à connaître l'effet de l'ammoniac et des amines sur les catalyseurs silice alumine en mesurant la résitivité électrique de ceux-ci.

Enfin Eyraud, Lenoir et Corbet[50] mesurent à l'aide d'une thermobalance Eyraud l'adsorption d'eau (base) sur une alumine acide en cherchant à caractériser son acidité de Lewis.

Toutes ces méthodes, si elles donnent des renseignements qualitatifs précieux, présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir distinguer facilement la part de l'adsorption physique de celle de la chimisorption de la base.

Lors de l'étude des propriétés superficielles de silicates d'alumine, Fripiat[51] a été amené à mesurer les teneurs en hydroxyles superficiels par trois méthodes:

La première, considérée comme une méthode absolue, consiste à faire passer de la vapeur d'eau lourde sur le solide dégazé,

il y a échange isotopique OH -->OD, on élimine l'excès de D_2O et on provoque l'échange isotopique inverse OD ---> OH. La concentration en deutérium(D) est reliée à la totalité des protons échangeables situés en surface[52][53].

La deuxième consiste à méthyler les groupes OH superficiels par le diazométhane gazeux, puis à doser les groupes méthoxylés par la méthode de Zeissel. On admet généralement que seuls les groupes OH dont le proton est dissociable sont susceptibles d'être méthylés par cette méthode.

Dans la troisième méthode l'alumino-silicate est soumis au réactif de Grignard, l'organo-magnésien mixte réagit sur les groupements OH, et on mesure le volume d'alcane dégagé.

D'une façon générale il est évident que les trois méthodes citées ne font pas la distinction entre les OH liés et l'eau adsorbée physiquement.

De nombreux auteurs ont cherché à relier l'activité des gels mixtes à l'une des formes d'acidité qu'ils présentent.

Mais il a fallu d'abord étudier les facteurs faisant varier l'acidité ou l'activité des catalyseurs.

Ces études peuvent être classées en trois groupes:

a) Empoisonnement ou exaltation des sites acides.
b) Influence de la teneur en alumine.
c) Influence de la température et de la vapeur d'eau.

a) Empoisonnement ou exaltation des sites acides.

Oblad et ses collaborateurs[21][27], ont montré que l'empoisonnement progressif des sites acides par des bases organiques(quinoléine, pyrrole, aniline etc..) se traduit par une diminution proportionnelle de l'activité catalytique.

Bithepaz[54] montre en outre que l'empoisonnement par des ions Na^+ conduit au même résultat. Ce dernier fait est confirmé par Ballod et coll.[55], Mantin[56] et Mills[21][27].

Danforth[57] reprend cette question plus en détail en empoisonnant par des ions Cs^+, K^+, Na^+, Li^+, l'activité catalytique est mesurée par craquage du cétane, elle diminue régulièrement lorsque la teneur en ion alcalin augmente jusqu'à une certaine valeur qui dépend de la nature de l'ion considéré; puis la diminution de l'activité catalytique devient faible lorsque la teneur en ion alcalin augmente beaucoup; il y a cassure dans la courbe des activités en fonction de la teneur en alcalin.

Dans une étude très proche de la précédente, Topchieva et Moskovskaia[58] observent un phénomène analogue sur des catalyseurs à teneur variable en alumine. Jusqu'à une teneur déterminée en Li^+ ou Na^+ pour chaque type de catalyseur étudié (0,2 à 0,4 meq/g), l'activité catalytique (étudiée par craquage du cumène) décroît proportionnellement à l'augmentation de la teneur en alcalin, puis l'activité décroît beaucoup moins quand la teneur en alcalin augmente beaucoup(au-delà de 0,4 meq/g).

Les auteurs pensent que le changement de pente peut être expliqué soit par un prolongement de l'échange avec les groupes OH des oxydes d'alumine et de silice catalytiquement peu actifs, soit par les difficultés de diffusion liés à l'augmentation de concentration des cations métalliques sur la surface.

Si l'empoisonnement des sites actifs est très intéressant au point de vue théorique, le renforcement de ces sites actifs peut prendre un intérêt considérable au point de vue pratique.

Weiss et Shapiro[59] en modifiant des sites actifs de catalyseurs silice alumine par le diborane, constatent une augmentation de l'activité catalytique dans l'étude de cyclisation de l'acétylène en benzène.

Hensley et Barney[60] traitant un catalyseur silice alumine par le fluorure de sodium en solution alcaline constatent qu'une partie du produit réagit (alumine réactive). Cette alumine réactive serait la partie catalytiquement active d'un alumino-silicate. Ils observent à l'aide d'un test industriel proche du "Cat.A"[20] que

l'activité catalytique augmente avec la teneur en "alumine réactive".

Appel et Berger[61] comparent l'activité d'un catalyseur traité et non traité par un fluorure, par craquage du méthylcyclohexane et du n-décane. Ils observent que malgré une surface spécifique inférieure d'un tiers, le catalyseur fluoré a une activité catalytique beaucoup plus grande. Toutefois, cette haute activité, dûe à une grande concentration en sites hautement acides, n'est pas très stable.

b) Influence de la teneur en alumine

De nombreux auteurs ont montré, en étudiant l'acidité de catalyseur à teneur variable en alumine, que l'acidité passait par un maximum pour une teneur en alumine d'environ 30 %[16][27][58][62][63].

Topchieva[58] montre aussi que l'activité catalytique (mesurée par dégradation du cumène) passe également par un maximum pour un taux d'alumine de 30 %. Holm, Bailey et Clark[62] trouvent un résultat analogue à l'aide des tests d'activité de polymérisation du propène et de transfert d'hydrogène.

Ces auteurs[58][62], ainsi que d'autres ayant des résultats moins complets[41][48][63][64], montrent que lorsque l'alumine est un paramètre, il y a proportionnalité entre l'acidité et l'activité catalytique.

c) Effet de la température et de la vapeur d'eau.

Grenall[65] étudie l'acidité à l'indice de potasse sur des argiles préalablement chauffées à des températures comprises entre 480 et 815°C; il montre que l'acidité diminue quand la température augmente, de plus il observe qu'un traitement à la vapeur abaisse beaucoup l'acidité.

Hansford[73] montre qu'un catalyseur desséché par un courant d'air sec ne présente plus l'activité craquante initiale; la

présence d'eau semble donc indispensable.

Trambouze, de Mourgues et Perrin[16][19][71], observent également que l'acidité protonique diminue mais que l'acidité de Lewis augmente quand la température de traitement croît.

Tout à fait récemment, Holm, Bailey et Clark[62] montrent que l'acidité protonique passe par un maximum pour une température de traitement de 550°C, mais que l'acidité mesurée par la méthode de Tamele suit des variations différentes. Ils observent également que l'activité catalytique(mesurée par polymérisation du propylène) passe également par un maximum pour un chauffage préalable à 550°C.

Ce sont les seuls auteurs à notre connaissance ayant cherché à relier l'acidité à l'activité lorsque le paramètre est la température de traitement. Mais d'autres auteurs ont étudié l'activité catalytique en fonction de la température de traitement.

Barrett, Sanchez et Smith[12] ont montré la décroissance de l'activité en fonction de traitements à hautes températures (800-1200°C).

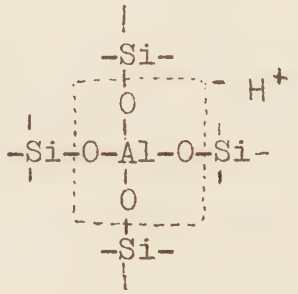
Topchieva, Pantchenkov et coll.[66] montrent également la décroissance de l'activité (par dégradation du cumène) lorsque la température de traitement augmente. Mais seules quatre températures ont été considérées entre 500 et 900°C.

C- HYPOTHESES SUR LA CONSTITUTION DES SITES CATALYTIQUEMENT ACTIFS.

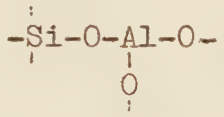
L'ensemble des travaux résumés dans ce chapitre ont conduit à l'élaboration d'hypothèses sur la structure des catalyseurs silice alumine.

Pour Thomas[72] le catalyseur synthétique est constitué par un réseau tridimensionnel de silice, avec en certains points remplacement isomorphe de Si^{4+} par Al^{3+}. Une telle substitution

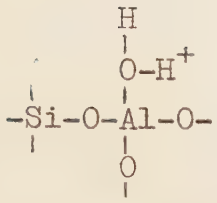
crée un excédent de charge négative qui est neutralisé par un cation. Par conséquent la structure du gel mixte serait sensiblement identique à celle des terres et l'on aurait affaire ici à un acide alumino-silicique du type Brönsted et doué de propriétés zéolithiques.



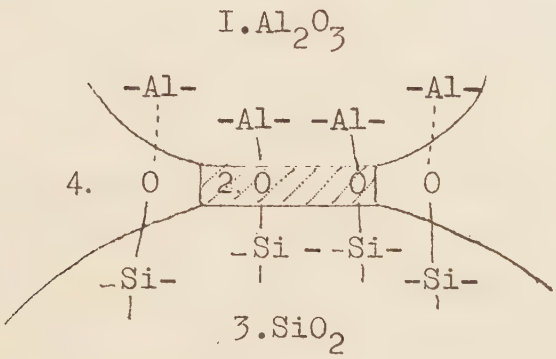
Par contre Oblad[27][38] ainsi que Tamele[39], s'ils admettent à l'origine la présence d'un acide protonique, estiment que le gel sec ou calciné ne peut avoir conservé ses protons. Il serait alors formé d'un mélange de particules d'alumine gamma et de silice, le silicium et l'aluminium en position terminale se partageant l'oxygène entre eux. D'après Oblad, les ions aluminium situés à l'interface seraient tricoordinés, ce qui correspondrait à la présence de l'acide H Al O_2, c'est-à-dire à un acide du type de Lewis, sans association de protons.



Pour Trambouze[19], les gels mixtes silice alumine possèdent dès leur formation des ions aluminium tetracoordinés sous l'influence des ions Si^{4+}. Cette structure particulière fait de ces gels un acide solide protonique échangeable. Sous l'influence des traitements thermiques, cet acide se déshydrate plus ou moins en donnant naissance à un anhydride qui est un acide de Lewis, et dans lequel l'alumine est tri ou hexa coordinée. Cet arrangement structural, qui correspond à une non saturation électronique, est responsable corrélativement avec le proton, de l'activité catalytique, ce qui rejoint l'essai de théorie générale de la catalyse tenté par différents auteurs.



Topchieva, Pantchenkov et coll.[66] représentent le modèle d'un centre actif en catalyse que nous reproduisons ci-dessous:



I- Particule d'alumine
2- Particule de silice alumine inactive
3- Particule de silice
4- Position de la liaison non saturée: centre actif.

Pour eux, l'activité ne serait pas liée à une forme particulière de l'acidité mais à certaines liaisons non complètement saturées entre les ions Al^{3+} et Si^{4+}.

Cependant pour ces auteurs, comme pour beaucoup d'autres, la présence de l'eau est indispensable, et l'influence de la température sur l'activité pourrait bien, en définitive, traduire l'importance de la teneur en eau.

Cette dernière remarque n'est évidemment valable que dans un domaine de températures où s'effectuent les réactions catalytiques et en dessous de celles où l'on peut observer un écroulement de la surface spécifique.

Aussi est-il assez étonnant de constater que pratiquement aucune étude complète des divers paramètres n'a été effectuée entre

300 et 600°C.

Seuls West et Gray[29] ont soumis les gels silice alumine à l'analyse thermique différentielle à basse température mais après un traitement sous vide à 450°C qui a pu modifier profondément le solide; Holm, Bailey et Clark[62] ont cherché à relier l'acidité protonique et celle de Tamele à l'activité catalytique (polymérisation du propylène) et Topchieva, Pantchenkov et coll.[66] ont étudié succinctement le déclin de l'activité catalytique pour des températures de traitement comprises entre 500 et 900°C.

C'est pourquoi il nous a paru indispensable de reprendre systématiquement l'étude de l'influence de la température et de la vapeur d'eau sur la texture, la structure, l'acidité et l'activité catalytique de nos masses de contact.

Le domaine de température exploré va de 300 à 1000°C avec des discontinuités aussi faibles que possible[67][68][69][70].

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE DE LA TEXTURE DES GELS MIXTES SILICE ALUMINE

Il ressort des résultats antérieurs décrits dans notre 1er chapître que les gels mixtes silice alumine sont mal connus en raison du grand nombre de paramètres qui les définissent. Il est donc nécessaire de se limiter à l'étude de ceux qui, par leurs variations, entraînent une évolution du solide aisément décelable et dont les répercussions peuvent apporter quelques éclaircissements sur l'état et le comportement de ces gels.

Pour ce faire nous avons appliqué à nos catalyseurs les méthodes générales d'étude du solide et en particulier celles utilisées à la détermination des textures que nous exposons dans le présent chapître.

Les produits utilisés sont soit des catalyseurs industriels, Tableau (I), soit des gels mixtes préparés au laboratoire selon une méthode antérieurement décrite par de Mourgues[16].

TABLEAU I

	Pourcentage pondéral en Al_2O_3	Surface spécifique m^2/g à Température ambiante	Rayon de pore moyen Å
Catalyseur A microsphères	10	450	20
Catalyseur B "Porous Beads"	10	250	42

Ces produits sont constitués par de la silice et de l'alumine en proportions variables, et un cation échangeable Na^+ ou H_3O^+.

Avant d'étudier les différents paramètres, nous nous sommes placés dans des conditions semblables de granulométrie afin d'éliminer ce facteur. Nos produits ont été systématiquement passés au tamis. Nous avons gardé la fraction retenue au tamis 300 (0,053 mm) et passant au tamis 110 (0,173 mm).

- Traitements thermiques

Notre étude nécessitant de nombreux traitements thermiques, nous nous sommes toujours placés dans des conditions identiques. Nous avons utilisé un four électrique à moufle dont la montée linéaire est de 4 à 5°C/minute. Le four est stabilisé à la température désirée (± 5°C) par un simmerstat. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chromel alumel et d'un galvanomètre. Les échantillons sont laissés 30 minutes à la température choisie, puis ils sont sortis du four et conservés à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique.

- Traitements à la vapeur d'eau

Nous utilisons le même four que ci-dessus, un bouilleur extérieur permet d'injecter la vapeur dans le four dès le début du chauffage. La montée linéaire de température est sensiblement la même que précédemment. La précision sur la stabilité de la température à l'équilibre n'est que de ± 10°C. Les échantillons sont laissés une heure à la température désirée puis ils sont sortis du four et conservés dans des pèse-filtres à couvercle rodé.

I) ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

La texture d'un solide poreux est intimement liée à sa teneur en eau. Pour des températures pas trop élevées, la surface spécifique par exemple croît généralement avec le degré de déshy-

dratation. Il est donc nécessaire avant d'entreprendre l'étude d'une texture de connaître parfaitement l'évolution thermique du solide. C'est pour cela que nous avons effectué sur nos gels diverses thermogravimétries d'autant plus que les catalyseurs à grande surface sont gorgés d'eau et il est pratiquement impossible d'obtenir un produit à poids constant sans le calciner à 1000°C. Le poids d'eau adsorbé dépend en effet de la température et de l'humidité relative; même conservés au dessiccateur ils reprennent du poids, différemment d'ailleurs suivant que le dessiccateur contient de l'anhydride phosphorique, du chlorure de calcium ou un silicagel commercial.

Dans l'étude qui suit nous exprimons les poids en g actuel, et nous pouvons nous ramener au poids à 110°C à l'aide des courbes de perte de poids en fonction des températures.

Nous avons étudié les pertes de poids en fonction de la température en montée linéaire à l'aide d'un dispositif inspiré de ceux de Honda et Guichard et décrit par Engelhard[74]. A une extrémité du fléau d'une balance de précision, est suspendue une nacelle cylindrique à plateaux en quartz. La nacelle et son enceinte sont placées dans un four à chauffage électrique. Un tube de silice sert de gaine à un thermocouple en chromel alumel T qui, relié à un potentiomètre, permet d'apprécier la température au niveau de la nacelle.

Les résultats obtenus en montée linéaire de 6°C/min sur le catalyseur industriel A sont consignés sur la Figure 1. Ce catalyseur a une perte de poids de 15 % à 750°C et l'on observe un changement de pente de la courbe de perte de poids en fonction de la température vers 580°C.

Lors du chauffage de nos échantillons en paliers isothermes à différentes températures pendant un temps déterminé (30 minutes dans le cas de traitement thermique simple, 1 heure dans le cas de traitement hydrothermique) nous avons mesuré les pertes de poids pour chaque chauffage et les courbes correspondantes sont rassemblées figure 2.

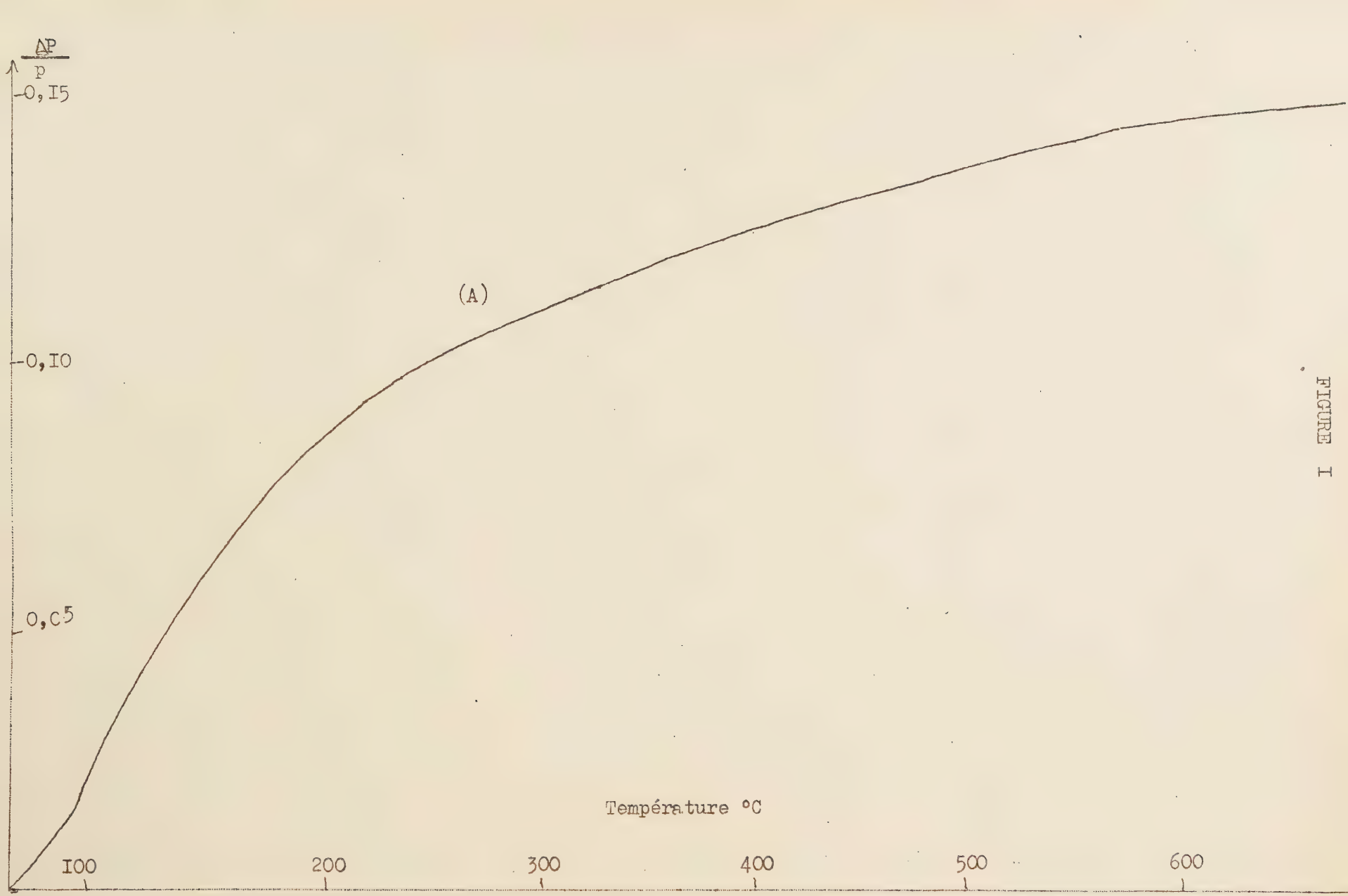


FIGURE I

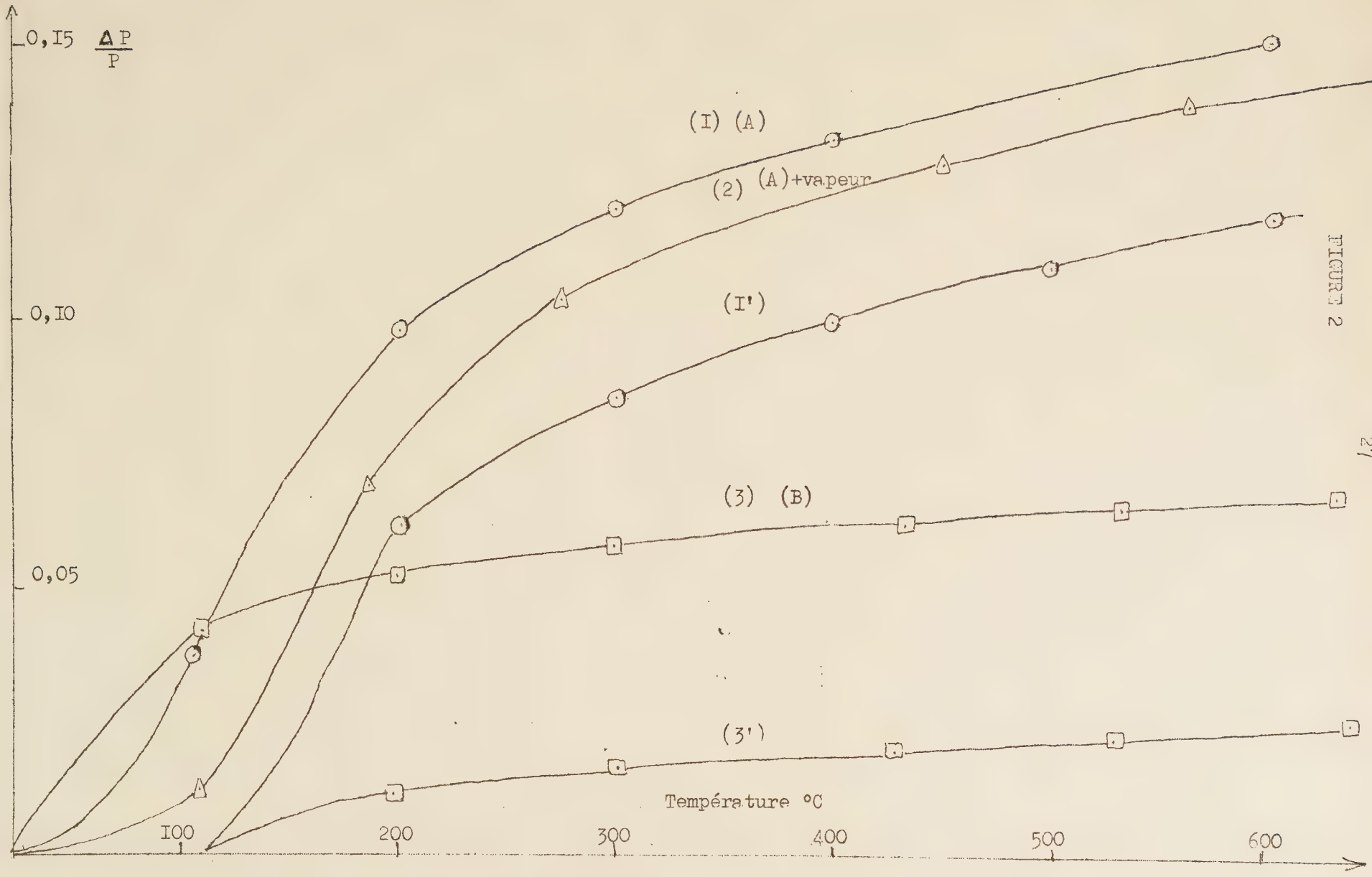

0,I5 ΔP/P
0,I0
0,05
(I) (A)
(2) (A)+vapeur
(I')
(3) (B)
(3')
Température °C
I00
200
300
400
500
600

FIGURE 2

Le chauffage par palier isotherme montre:

1°) que la perte de poids est supérieure à celle en montée linéaire

2°) que les perles poreuses du catalyseur B contiennent beaucoup moins d'eau que les microsphères du catalyseur A

3°) que le catalyseur A chauffé en présence de vapeur d'eau(courbe 2) pendant une heure perd moins de poids que s'il subit un traitement thermique simple de 30 minutes (courbe 1).

II) ISOTHERME D'ADSORPTION D'AZOTE

a) Nous avons étudié les isothermes d'adsorption et de désorption du catalyseur A chauffé à 110° (1) et à 700° (2) et désorbé sous vide plusieurs heures, par la méthode mise au point par Brunauer, Emmett et Teller[5] en adsorbant un volume donné d'azote gazeux sur le solide à la température d'ébullition de l'azote liquide. L'appareillage utilisé a déjà fait l'objet de nombreuses descriptions[9,10]. En prenant soin de faire adsorber lentement le gaz et en attendant suffisamment longtemps que la pression d'équilibre soit réalisée nous avons obtenu l'isotherme complète Figure 3.

Dans la classification de Brunauer, Demming L-S, Demming W-E et Teller[75] ces isothermes sont du type IV; c'est-à-dire que le solide est poreux et que les pores sont tous sensiblement même rayon. On observe une faible hystérésis à la désorption. Le rayon de pore peut être calculé par l'équation de Kelvin si l'on admet l'hypothèse de la condensation capillaire dans des pores cylindriques.

$$\mathrm{Log}_e \frac{p}{p_o} = \frac{-2\,\sigma\,V\cos\theta}{r\,R\,T}$$

$\frac{p}{p_o}$ pression relative d' N_2

σ coeff.de tension superficielle(dyne/cm)

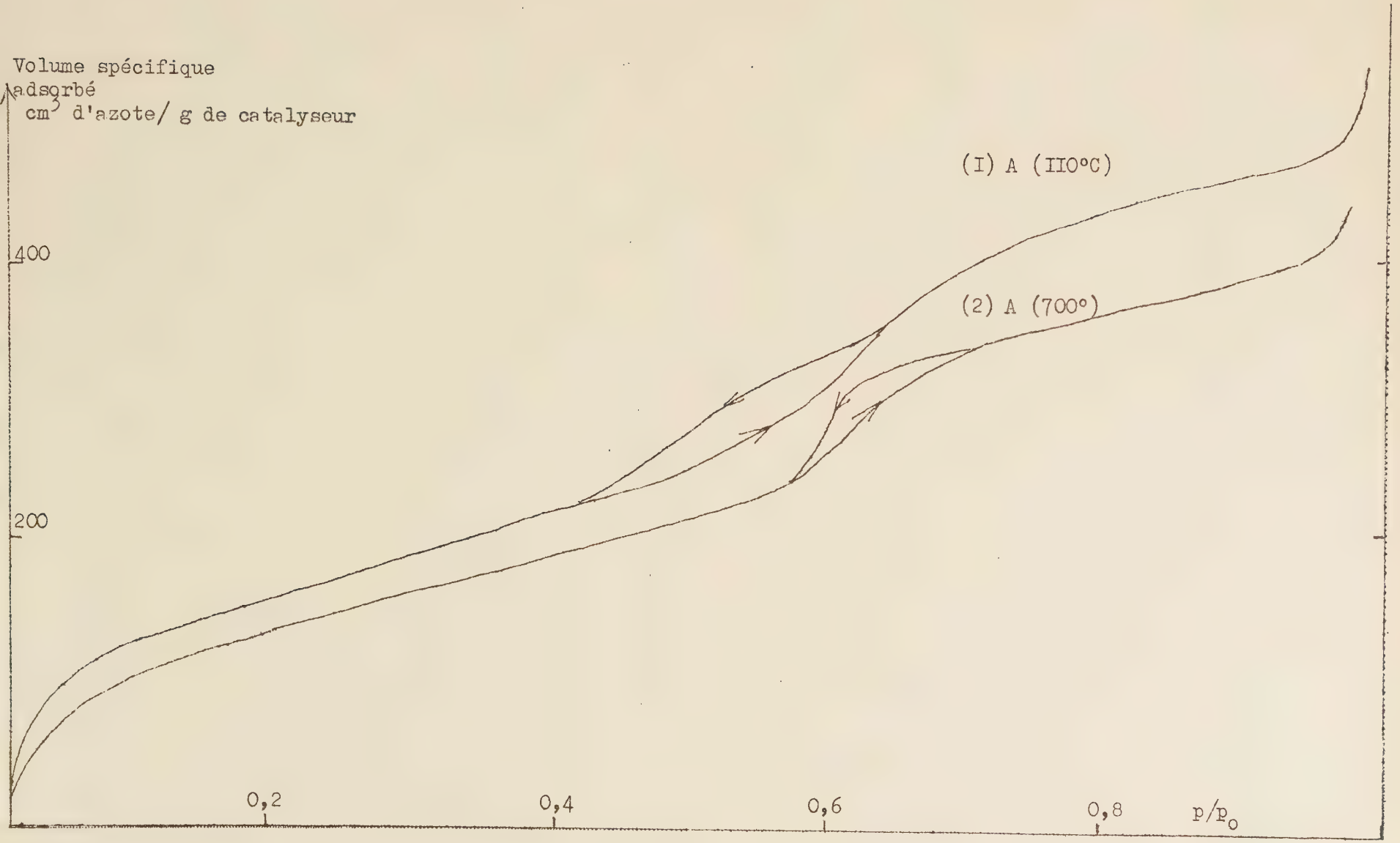
V volume molaire

θ angle de mouillage

r rayon de pore correspondant à la condensation capillaire

R Cte des gaz parfaits

T température absolue °K


Volume spécifique
adsorbé
cm³ d'azote/ g de catalyseur
400
200
(I) A (110°C)
(2) A (700°)
0,2
0,4
0,6
0,8
p/p₀

pour l'azote à -195°C

densité du liquide d = 1,2507 g/cm3

densité du gaz à 78°K d = 0,799 g/cm3

σ = 8,4 dyne/cm

T = 78°K

R = 8,314 x 10^7

$$V_e = \frac{22,414 \times 1,2507}{0,799} = 35,085 \text{ cm3/mole}$$

la pente la plus forte de l'isotherme de désorption correspondant à l'hystérésis correspond à une valeur moyenne de $p/p_o = 0,46$

$\log \frac{p}{p_o} = \bar{1},66276$

$$r = \frac{-2\,\sigma\, V \cos\theta}{2,303 \log \frac{p}{p_o}.RT}$$

On peut considérer en première approximation que l'angle de mouillage est nul $\theta = 0$

$\cos\theta = 1$

$$r = \frac{-2.8,4 \times 35,085}{2,303(-0,337)8,314.10^{-7}.78} = 1,17.10^{-7} \text{ cm} = 11,7 \text{ Å}$$

On admet généralement que lors de l'évaporation capillaire il reste deux couches d'azote adsorbées physiquement sur les parois du pore. C'est-à-dire que pour avoir le rayon de pore vrai, il faut ajouter 2 fois le diamètre de la molécule d'azote dans ces conditions de température soit 2 x 4,35 Å = 8,70 Å . Le rayon de pore du catalyseur A est donc de 11,7 + 8,7 = 20,4 Å , soit environ 20 Å. Cette valeur moyenne n'est qu'approximative. En effet il existe des méthodes permettant le calcul complet de la répartition des pores telles que celle de Barrett, Joyner, Hallenda[6] ou celle de Pierce[7], mais dans le cas d'une isotherme de type IV où il n'y a pratiquement qu'une seule répartition de pores ces méthodes longues et complexes ne donnent pas de meilleurs résultats que la simple application de l'équation de Kelvin.

L'isotherme(2) présente une hystérésis pour $p/p_o = 0,60$; le même calcul donne r = 17,7 + 8,7 = 26,4 Å .

b) Les isothermes d'adsorption d'azote permettent le calcul des surfaces spécifiques des solides.

Nos échantillons ont été traités thermiquement soit dans l'air, soit à la vapeur d'eau comme il est indiqué au début de ce chapître. Puis ils sont désorbés sous vide pendant plusieurs heures. Les mesures des volumes adsorbés d'N_2 gazeux à la température de l'azote liquide permettent, connaissant l'encombrement de la molécule d'azote, de calculer la surface spécifique de l'échantillon considéré en m^2/g de catalyseur.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau II, et les courbes représentant l'évolution des surfaces spécifiques en fonction de la température sont consignées figure 4. Les résultats sont exprimés en m^2/g actuel de solide

TABLEAU II

Surfaces spécifiques m^2/g actuel en fonction de la température

T°C	200°C	300	400	500	600	700	800	900	1000
A	460	485	540	580	530	500	415	300	40
A traité à la vapeur d'H_2O	540	540	500	460	400	270	180	25	
B	280	280	270	270	260	255	250	60	

Le catalyseur B présente un maximum de surface spécifique lorsqu'il est traité à 200°C, puis sa surface subit une baisse faible de 280 m^2/g à 240 m^2/g entre 200 et 850°C, ensuite il y a une chute brutale entre 850 et 900°C qui correspond au frittage hétérogène et qui a déjà été signalée par Barrett, Sanchez et Smith[12].

Le catalyseur A a une surface beaucoup plus grande que B Le maximum de surface est à 450°C pour l'échantillon A ayant subi

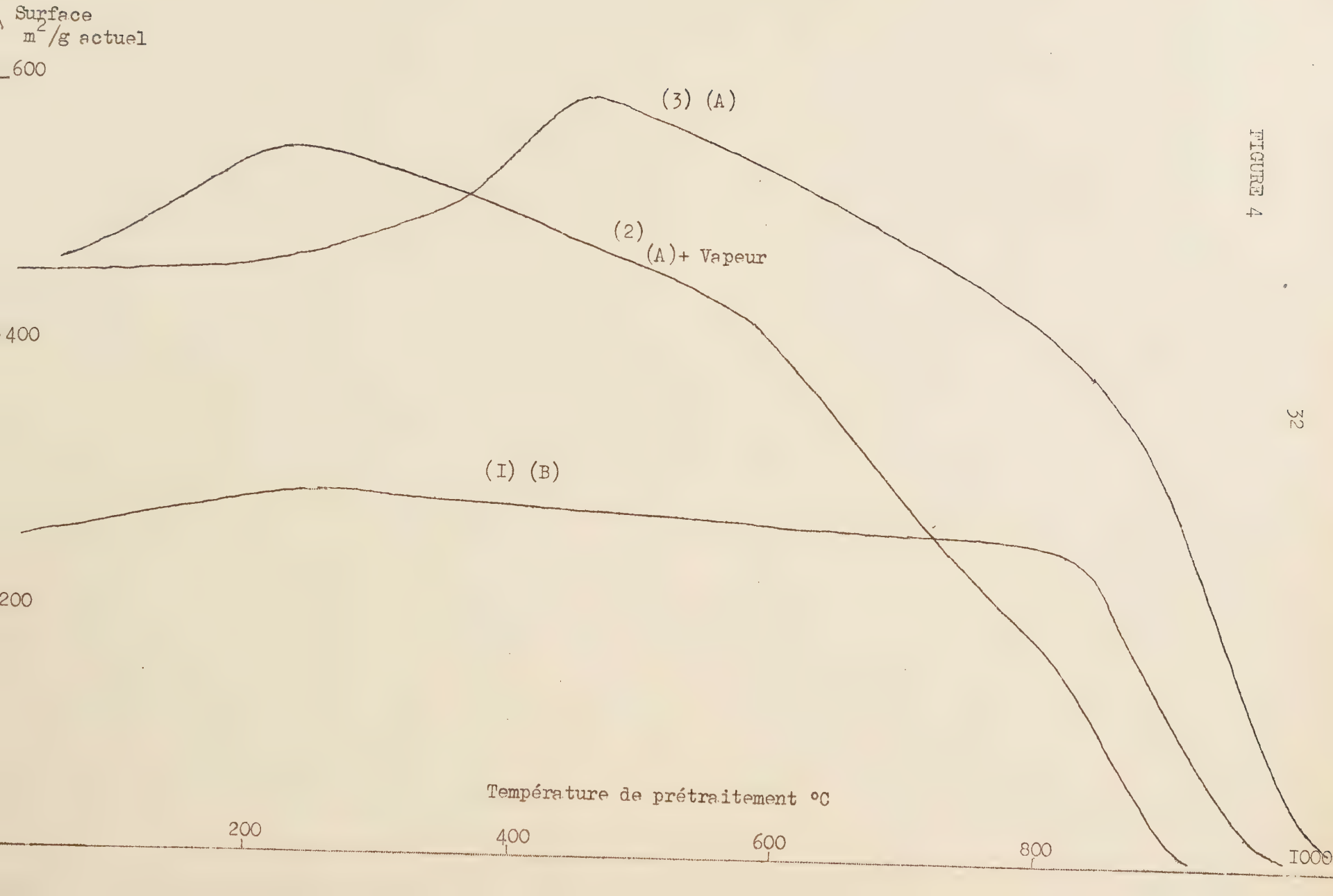

Surface
m²/g actuel
600
400
200
(3) (A)
(2)
(A)+ Vapeur
(I) (B)
Température de prétraitement °C
200
400
600
800
1000

FIGURE 4

un traitement thermique simple(courbe 3), alors qu'il n'est qu'à 250° environ pour celui ayant subi un traitement hydrothermique (courbe 2).

Les courbes(2) et(3) restent pratiquement décalées de 200°C, ce qui montre péremptoirement que la vapeur d'eau joue un rôle important dans la chute de la surface spécifique.

CONCLUSIONS

L'étude des propriétés texturales nous a montré que nous avions des produits poreux de grande surface spécifique et de rayon de pores assez faible, ils accusent une perte de poids assez forte au cours des traitements thermiques. Mais alors qu'un chauffage dans l'air n'entraîne jusqu'à 800°C qu'une diminution très limitée de la surface spécifique, celle-ci décroît fortement dès 600°C en présence de vapeur d'eau. Ce n'est qu'au dessus de 800°C que le même effet s'observe pour des échantillons chauffés à l'air. La vapeur d'eau abaisse donc de 200°C environ le seuil de température à partir duquel s'effondre la texture poreuse du gel.

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE DE LA STRUCTURE DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE

Si les propriétés catalytiques d'un solide sont liées à leur texture comme le pensent de nombreux auteurs, il semble bien qu'elles aient également un rapport étroit avec la structure.

Les changements de structure peuvent jouer un rôle sur l'activité catalytique c'est pourquoi nous avons utilisé simultanément les techniques d'analyse thermique différentielle et de diffraction des rayons X.

I. ETUDE DE CATALYSEURS SILICE ALUMINE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

A)- Analyse thermique différentielle classique.

a) Principe de la Méthode et techniques expérimentales

L'analyse thermique différentielle fut appliquée pour la première fois vers 1887 par Le Chatelier[76] à l'étude des argiles. La technique a été perfectionnée depuis par de nombreux auteurs, et Tran Huu The[77] décrit en détail l'évolution de cette méthode sur laquelle nous n'insisterons pas. Le but de cette technique est de mettre en évidence les réactions en phase solide et les transformations structurales, plus généralement tout processus susceptible de dégager ou d'absorber de la chaleur.

Le principe de cette méthode consiste à mesurer au cours d'un traitement thermique la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et un produit témoin à chaque température

T, la courbe $\Delta T = f(T)$ traduit les accidents thermiques dus à l'échantillon. Le produit témoin doit présenter des propriétés thermiques voisines de l'échantillon, mais ne doit subir aucune transformation dans la zone de températures étudiées.

Appareillage

L'étude du solide par analyse thermique différentielle nécessite essentiellement la mise en oeuvre d'un dispositif de chauffage convenable, d'une enceinte réactionnelle et d'un système de mesure, et si possible d'enregistrement des températures.

1) Four vertical. C'est un four à résistance de platine rhodié construit par M.Danou. Il permet d'effectuer des montées de température de 10°C minute jusqu'à 1400°C. L'alimentation est assurée par un alternostat 0-220 volts. Les tensions nécessaires à chaque instant pour obtenir une montée linéaire de température convenable sont déterminées empiriquement, et l'opération se fait manuellement pour éviter toute irrégularité dans le chauffage. Cette façon d'opérer a été décrite en détail par P.Turlier(78).

2) Bloc d'analyse. Celui-ci est un cylindre de Kanthal percé de trois cavités disposées symétriquement par rapport à l'axe du cylindre et surmonté d'un couvercle. Le bloc est suspendu par une tige rigide de Kanthal et il est centré avec soin de façon à se trouver dans la zone isotherme du four.

3) Thermocouples. L'une des cavités du bloc est remplie de substance témoin, nous avons choisi de la magnésie calcinée. Un thermocouple platine- platine Rhodié à 10 % de Rh , diamètre 0,5 mm mesure sa température. Les deux autres cavités sont remplies, l'une de substance témoin, l'autre de l'échantillon à étudier. Un thermocouple différentiel platine- platine Rhodié - platine mesure la différence de température entre les deux cavités. Les soudures des fils Pt Pt-Rh sont faites au chalumeau, et les contacts Pt Cuivre sont maintenus dans la glace fondante.

Les couples platine- platine Rhodié sont inaltérables mais ne donnent qu'une faible force électromotrice, c'est pourquoi nous avons essayé d'utiliser d'autres thermocouples qui n'ont pas donné entière satisfaction, aussi en ferons-nous l'étude critique au cours de ce chapître.

4) Le système d'enregistrement.

Délaissant le classique enregistreur photographique Le Chatelier, Saladin, bien que présentant de nombreux avantages en particulier une grande amplification possible sur $\triangle T$, nous avons choisi l'enregistrement potentiométrique électronique M.E.C.I. à deux voies x, y, préconisé par Kerr et Kulp[79], celui-ci présente l'avantage de permettre de voir à chaque instant l'évolution d'une manipulation ce qui est impossible avec la plaque photographique de l'appareil Le Chatelier-Saladin.

Cet appareil enregistre directement les forces électromotrices des thermocouples. De simples mesures linéaires donnent des températures à $\pm$ 10°C près environ. Les directions X et Y ont respectivement des sensibilités de 1 et 10,25,50 mv pour toute l'échelle.

L'analyse thermique telle que nous l'avons utilisée ne donne quantitativement que le domaine de température des transformations étudiées, elle permet cependant de comparer qualitativement l'importance de la transformation sur différents échantillons par l'importance de l'aire du pic de la courbe $\triangle T = f(T)$ Sabatier[80].

b) Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des catalyseurs silice-alumine.

C'est Y.Trambouze[81] qui le premier, à notre connaissance, utilisa l'analyse thermique différentielle pour étudier la structure des catalyseurs Fischer-Tropsch. Il fut suivi par d'autres auteurs Zedek[83] et Ramachandran[82] ont étudié toute une

série de masses de contact. C'est pourquoi il nous a semblé intéressant d'utiliser cette méthode pour savoir s'il y avait des changements de phase dans la structure de ces produits.

Nos essais ont porté sur des gels à teneur variable en alumine, présentant une acidité protonique, c'est-à-dire que ce sont des produits doués d'une certaine activité catalytique. Toutefois un des essais a porté sur un catalyseur sodé afin de comparer ses propriétés thermiques à celle d'un catalyseur ayant la même teneur en alumine.

La figure 5 donne les courbes $\triangle T = f(T)$ obtenus avec les catalyseurs dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau III.

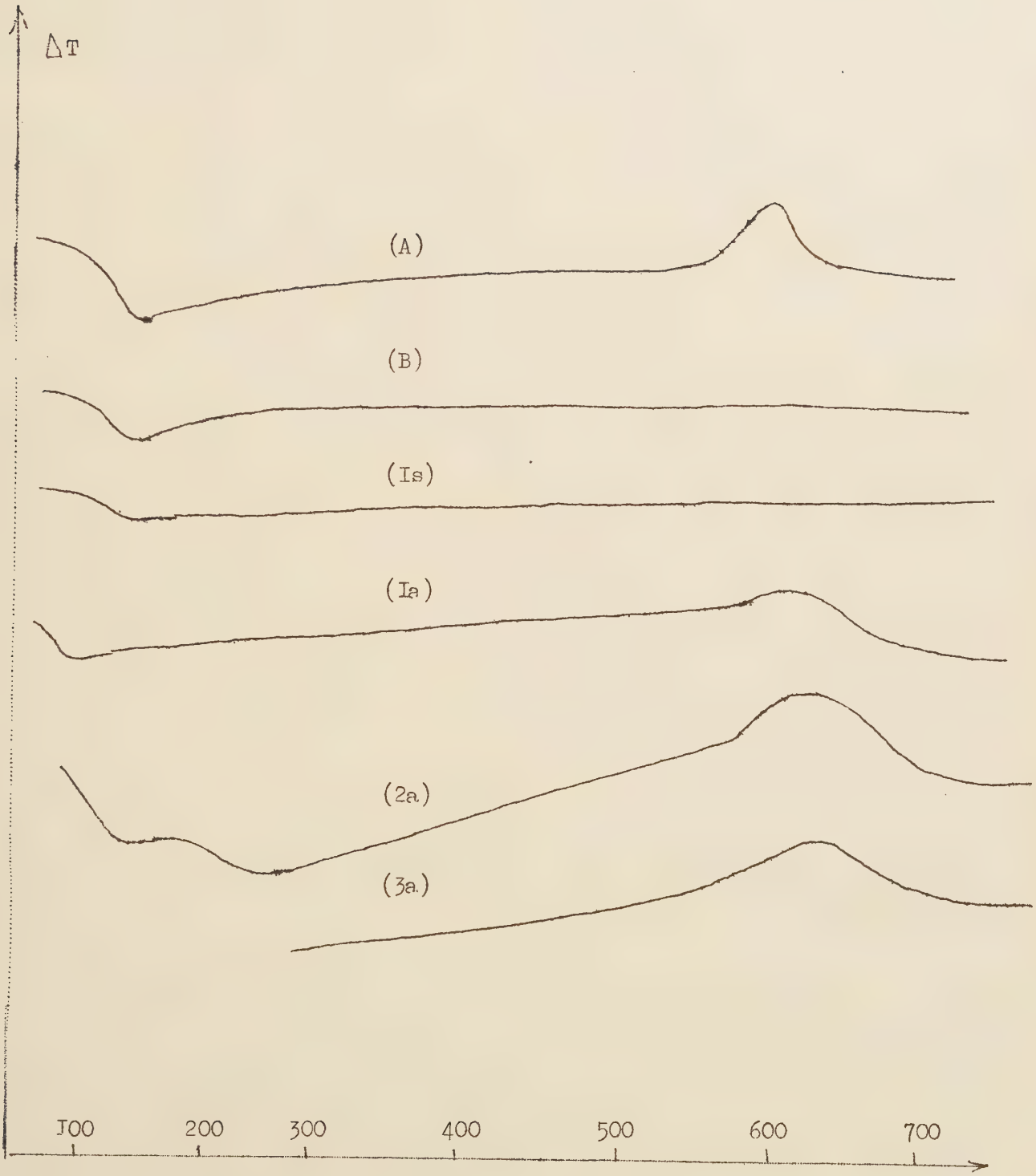
TABLEAU III

Catalyseur	$\frac{Al_2O_3 \times 100}{Al_2O_3 + Si\ O_2}$	Température du pic exothermique
A	10 %	580°
B	10 %	pas de pic
1 sodé	18	pas de pic
1 acide	18	615°C
2 acide	21,7	617°C
3 acide	24,8	620°C

Nous observons d'abord un crochet endothermique aux environs de 140°C qui correspond à un départ d'eau d'adsorption. Puis avec tous les catalyseurs acides, une transformation exothermique apparaît aux environs de 600°C.

Le catalyseur A donne un pic dont le maximum se situe à

FIGURE 5



580°C, tandis que les gels acides 1,2 et 3 donnent des pics de même forme arrondie, mais dont le maximum semble se déplacer vers des températures plus élevées 615 et 620°C; le gel 1 sodé ne donne pas de pic exothermique. Les ions sodium inhibent donc cette transformation.

Au cours du refroidissement, nous avons observé que la transformation n'était pas réversible, tout au moins avec une vitesse appréciable. Pour montrer plus nettement encore l'irréversibilité du phénomène nous avons chauffé le catalyseur A pendant une demi-heure à 610°C. Puis après l'avoir laissé à l'air ambiant pendant un mois et demi, nous avons fait une analyse thermique différentielle sur cet échantillon. Nous observons une déshydration (pic endothermique) à 140°C, mais nul pic exothermique n'apparaît sur la courbe; ce qui montre très bien le caractère irréversible de cette transformation.

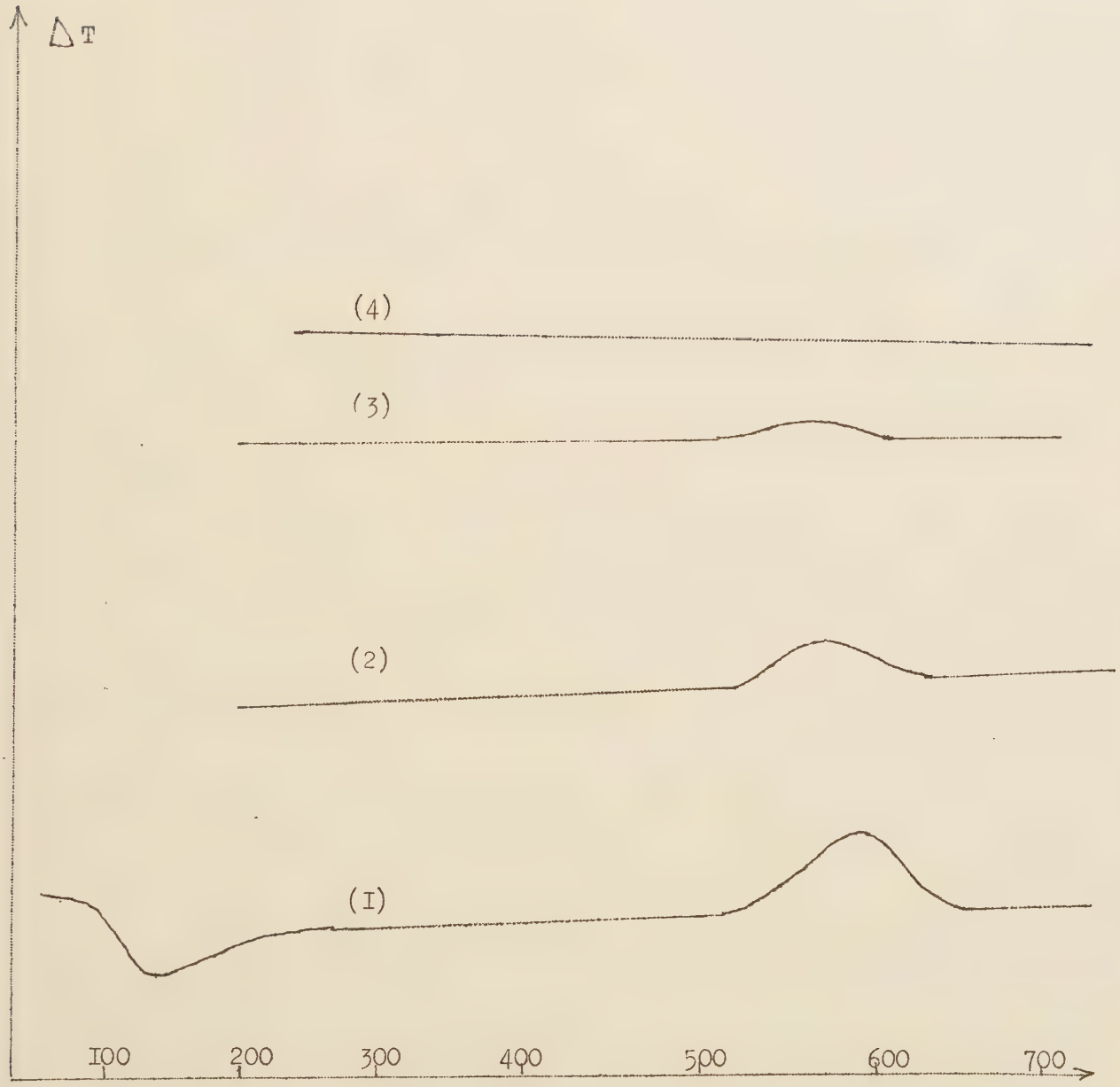
Par contre le catalyseur B ne donne pas cette transformation; étant donné qu'il s'agit d'un catalyseur industriel dont nous ne connaissons pas parfaitement le mode de préparation, nous pouvons penser qu'il a déjà subi au cours de sa préparation un traitement thermique à une température supérieure à celle de la transformation exothermique.

En conclusion cette transformation exothermique irréversible est inhibée par la présence d'ions sodium, et la température à laquelle elle se produit est fonction de la teneur en alumine du gel mixte.

c) Etude par analyse thermique différentielle de gels mixtes préalablement traités à la vapeur d'eau.

Nous avons montré dans notre 1er Chapitre l'importance de la vapeur d'eau sur la valeur catalytique des gels mixtes. C'est pourquoi, essayant de lier cette transformation irréversible à l'activité catalytique qui décroît sous l'influence de la vapeur d'eau, nous avons étudié par analyse thermique différentielle des

FIGURE 6



échantillons du catalyseur A préalablement traités à la vapeur d'eau à différentes températures, selon le mode opératoire décrit au début du deuxième chapître.

Les courbes $\triangle T = f(T)$ sont rassemblées figure 6.

courbe (1) catalyseur A non traité
(2) " A traité à la vapeur d'eau 206°C
(3) " " " " 325°C
(4) " " " " 408°C

La courbe (4) montre que nous n'observons plus la transformation après chauffage en présence de vapeur d'eau vers 400°C.

Pour bien prouver que la disparition de la transformation est uniquement due au traitement hydrothermique nous avons fait la manipulation suivante :

Le catalyseur A a été chauffé 1 heure à 425°C soit dans les mêmes conditions que le traitement hydrothermique mais sans vapeur d'eau, puis nous avons effectué l'analyse thermique différentielle sur cet échantillon suivant le processus précédemment décrit. Nous obtenons un pic exothermique, ce qui montre bien que la disparition de la transformation n'est due qu'à l'influence de l'atmosphère humide et non à celle d'un chauffage isotherme d'une heure.

Tout se passe comme si le traitement hydrothermique avait permis la transformation à plus basse température.

d) Remarques sur la nature des thermocouples.

L'étude du traitement à la vapeur d'eau du catalyseur A par analyse thermique différentielle nous ayant donné une transformation faible lors du chauffage hydrothermique 325°C (courbe 3, figure 6) nous nous sommes efforcés d'accroître la sensibilité sur $\triangle T$.

Pour cela nous pouvions revenir à l'appareil d'enregistrement type Le Chatelier-Saladin, ou utiliser pour la mesure de

Δ T un thermocouple dont la f.e.m. soit plus élevée que celle du couple Pt. Pt Rh à 10 % de Rh que nous avions utilisé pour A. La f.e.m. de ce couple est 0,0064 mV/°C entre 0 et 100°C.

L'utilisation d'un couple différentiel chromel alumel chromel, diamètre 0,3 mm, semblait intéressante puisque la f.e.m. est de 0,041 mV/°C entre 0 et 100°C. La montée de température du four était de 10°C/min. Nous n'avons pas trouvé de transformation exothermique à 580°C. Nous avons d'abord pensé à l'action possible du réactif silice alumine sur le couple chromel alumel, mais nous avons éliminé cette hypothèse en faisant la manipulation suivante:

Dans une cavité du bloc d'analyse thermique différentielle ont été réunis le catalyseur A et de la limaille de chromel et d'alumel, et l'analyse a été conduite avec un thermocouple différentiel Pt. Pt Rh Pt Ø 0,5 mm. Le pic exothermique a été très net à 580°C.

La transformation pouvant résulter de l'action du Pt ou du Rh sur le catalyseur, nous avons fait une analyse avec un couple Constantan Fer-Constantan qui nous a donné la transformation exothermique. Nous avons également utilisé un couple Au-Pd. Pt-Rh-Au Pd qui accusait un pic à 580°C.

Nous avons constaté les faits suivants: Le Pt pur de Ø 0,5 mm est meilleur conducteur que le chromel ou l'alumel Ø 0,3 mm.

Or lorsque nous faisons une analyse thermique différentielle sur le catalyseur A, il y a d'abord une réaction fortement endothermique à 140°C qui correspond à la déshydratation maximum mais celle-ci continue au-delà de 140°C, comme l'a montré la thermogravimétrie (chapitre II).

Cette déshydratation est endothermique; un couple Pt Pt Rh Pt peu sensible en f.e.m. et bon conducteur thermique n'enregistre que l'effet endothermique maximum, c'est-à-dire le pic à 140°C tandis qu'un couple chromel-alumel-chromel, beaucoup plus sensible en f.e.m. et moins bon conducteur thermique, enregistre

non seulement le pic endothermique à 140°C, mais donne une pente non négligeable à la courbe d'analyse thermique différentielle si bien que le phénomène exothermique à 580°C est masqué par la déshydratation.

Pour confirmer cette thèse, nous avons fait une analyse thermique avec un couple alumel chromel en montée linéaire de 10°C/min sur le catalyseur A préalablement déshydraté à 175°C sous vide, dans ce cas l'effet endothermique est très faible et nous observons très nettement l'effet exothermique à 580°C.

Nous pouvons conclure ainsi: lorsque l'on étudie par analyse thermique différentielle un produit ayant une réaction endothermique importante (déshydratation par exemple) suivie d'une réaction exothermique faible, il est nécessaire d'utiliser un thermocouple ayant à la fois une f.e.m. assez importante et une conductibilité thermique non négligeable, de façon à se trouver dans des conditions isothermes.

B)- Analyse thermique différentielle sous vide et en atmosphère contrôlée.

Les résultats que nous avons obtenus par l'analyse thermique classique sur nos échantillons préalablement chauffés soit dans l'air soit en présence de vapeur, nous ont conduit à serrer de plus près le phénomène. C'est pourquoi nous avons cherché à effectuer l'analyse thermique différentielle soit sous vide soit en présence de vapeur d'eau.

Nous avons construit l'appareil représenté sur la figure 7, en nous inspirant partiellement des travaux de West[84] et de Stone[85].

C'est un appareil à vide classique qui est relié à un tube étanche en alumine frittée, dans lequel est plongé un bloc d'analyse thermique différentielle.

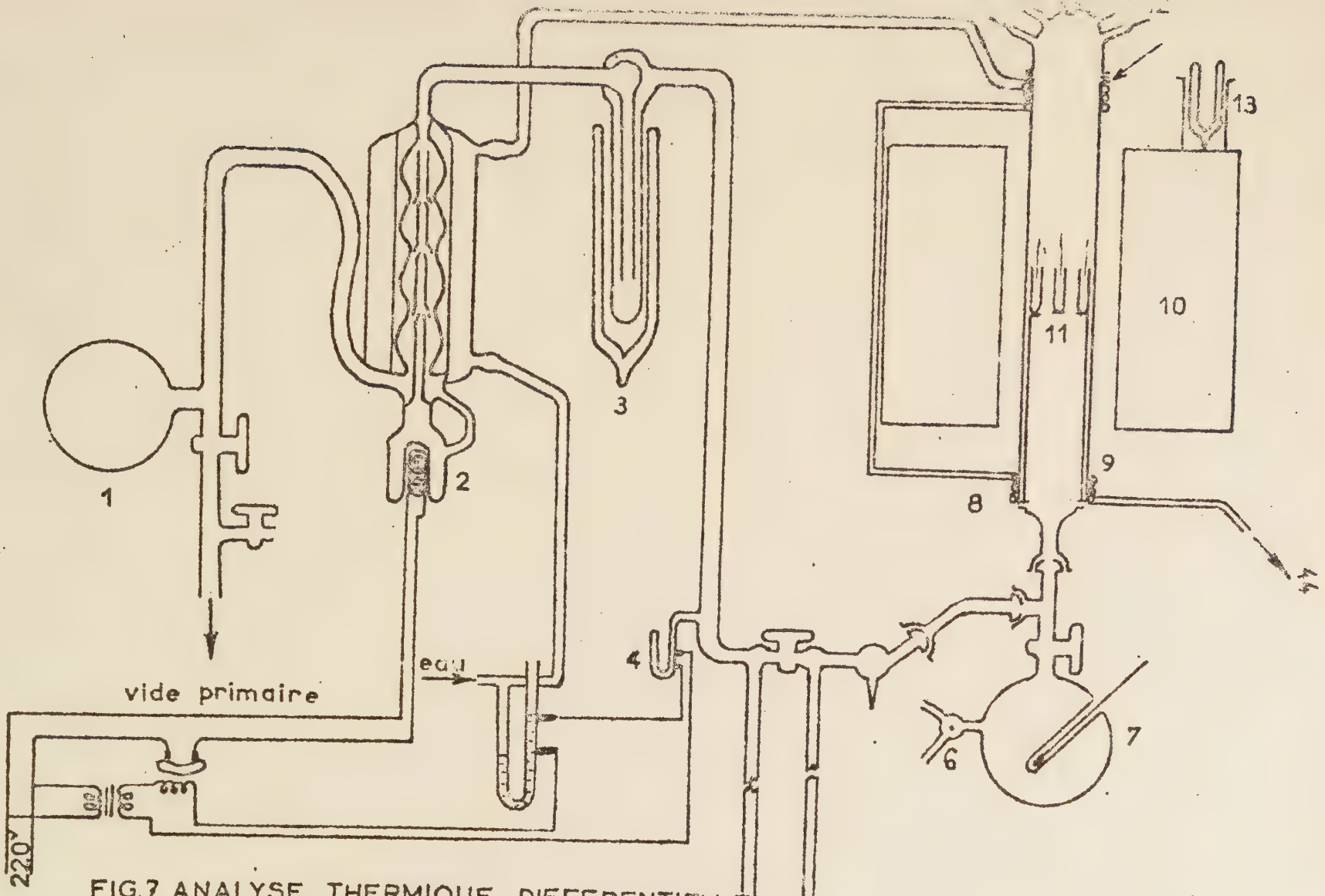


FIG.7 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE SOUS VIDE ET SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE

Description de l'appareillage

1) Réserve de vide : ballon de 5 litres.
2) Pompe à diffusion de mercure.
3) Piège à azote liquide.
4) Sécurité de vide.
5) Manomètre à mercure permettant de mesurer la pression dans la partie de l'appareil contenant le bloc d'analyse.
6) Robinet à trois voies permettant d'introduire n'importe quel fluide dans l'appareil.
7) Ballon pouvant contenir un fluide.
   Ce ballon est muni d'un chauffe ballon et d'un thermomètre qui permettent d'obtenir un fluide à une température choisie.
8) Refrigérant en cuivre.
9) Tube d'alumine frittée Ø ext. 45, Ø int. 38, h 800 mm.
10) Four électrique Danou à résistance de platine rhodié.
11) Bloc d'analyse thermique différentielle constitué de trois tubes d'alumine frittée : Ø ext. 12, Ø int. 8, h 50 mm. Les trois tubes percés au fond d'un petit trou cylindrique, sont placés symétriquement à l'axe du cylindre à l'aide d'un cercle d'acier inoxydable de diamètre légèrement inférieur à 38 mm, ayant trois ergots souples qui supportent les trois tubes. Deux tubes sont remplis de substance témoin et le troisième contient le produit à analyser; les thermocouples sont introduits à mi-hauteur et les substances sont tassées autour de la perle bifilaire qui les entoure. Ainsi les thermocouples servent de suspension au bloc d'analyse.
12) Passages pour thermocouples.
13) Vase Dewar contenant de la glace fondante pour la soudure froide.
14) Joint torique de raccord assurant l'étanchéité entre le verre pyrex et le tube d'alumine frittée.(9).

Manipulations préliminaires

Nous avons effectué plusieurs analyses thermiques différentielles à la pression atmosphérique en utilisant le catalyseur A comme produit et la magnésie calcinée ou du kieselguhr calciné comme témoin.

Ces manipulations étaient absolument nécessaires étant données les conditions expérimentales très différentes de celles de l'analyse classique, en particulier le fait d'avoir un bloc d'analyse constitué par trois petits tubes d'alumine au lieu d'un bloc métallique percé de trois cavités cylindriques.

La montée de température du four est de 10°C/min.

Les thermocouples utilisés sont en Pt et Pt-Rh à 10 % de Rh. % 0,5 mm.

Nous avons obtenu des courbes $\triangle T = f(T)$ sensiblement identiques à celles enregistrées avec un bloc de Kanthal. L'une de ces courbes est représentée (courbe I) figure 8.

Manipulation sous vide

Après avoir installé le bloc dans le tube d'alumine, nous avons fait le vide dans l'appareil ($p < 10^{-2}$ mm de Hg en dynamique)

La montée linéaire est également de 10°C/min, les couples sont en Pt, Pt-Rh.

L'une des courbes obtenues avec le catalyseur A, $\triangle T = f(T)$ est représentée (courbe 2) figure 8.

On observe un pic exothermique de faible amplitude à 580°C; le fait d'avoir effectué le chauffage sous vide au cours de l'analyse a certainement provoqué une déshydratation plus poussée , et le fait d'obtenir une transformation de faible amplitude nous permet de penser qu'une certaine forme d'eau est nécessaire pour avoir une transformation plus complète.

Manipulation en présence de vapeur d'eau

Le bloc étant dans le tube d'alumine, le four est mis en chauffe lorsque la vapeur commence à atteindre le bloc. Nous avons dû remplacer la magnésie calcinée comme témoin car elle se rehydrate puis se déshydrate à 410°C, en atmosphère humide, par du kieselguhr calciné qui ne présente pas cet inconvénient.

La montée linéaire du four est sensiblement de 10°C/min; les couples sont en Pt, Pt-Rh. L'une des courbes $\triangle T = f(T)$ est représentée (courbe 3) figure 8.

Les résultats obtenus ne correspondent guère à ce que nous attendions. La présence d'un pic exothermique à 620°C est

difficilement explicable.

Aussi serions-nous tenté de considérer que la méthode utilisée n'est pas satisfaisante: en effet le traitement à la vapeur d'eau est beaucoup moins efficace dans une cavité cylindrique étroite que lorsqu'il est opéré dans une nacelle plate en atmosphère humide. De plus nous n'effectuons le traitement hydrothermique que pendant un temps relativement court puisque la montée de température n'est que d'environ 10°C/min. Aussi nous pensons que ce travail à peine ébauché gagnerait à être poursuivi en utilisant des méthodes où la quantité de produit mise en oeuvre au cours de l'analyse soit très faible(permettant ainsi un bon contact avec l'atmosphère humide) en s'inspirant d'une méthode de microanalyse thermique différentielle décrite très récemment par Mazières[85] ou en construisant un ensemble analogue à celui décrit par Mitchell et Mackenzie [87].

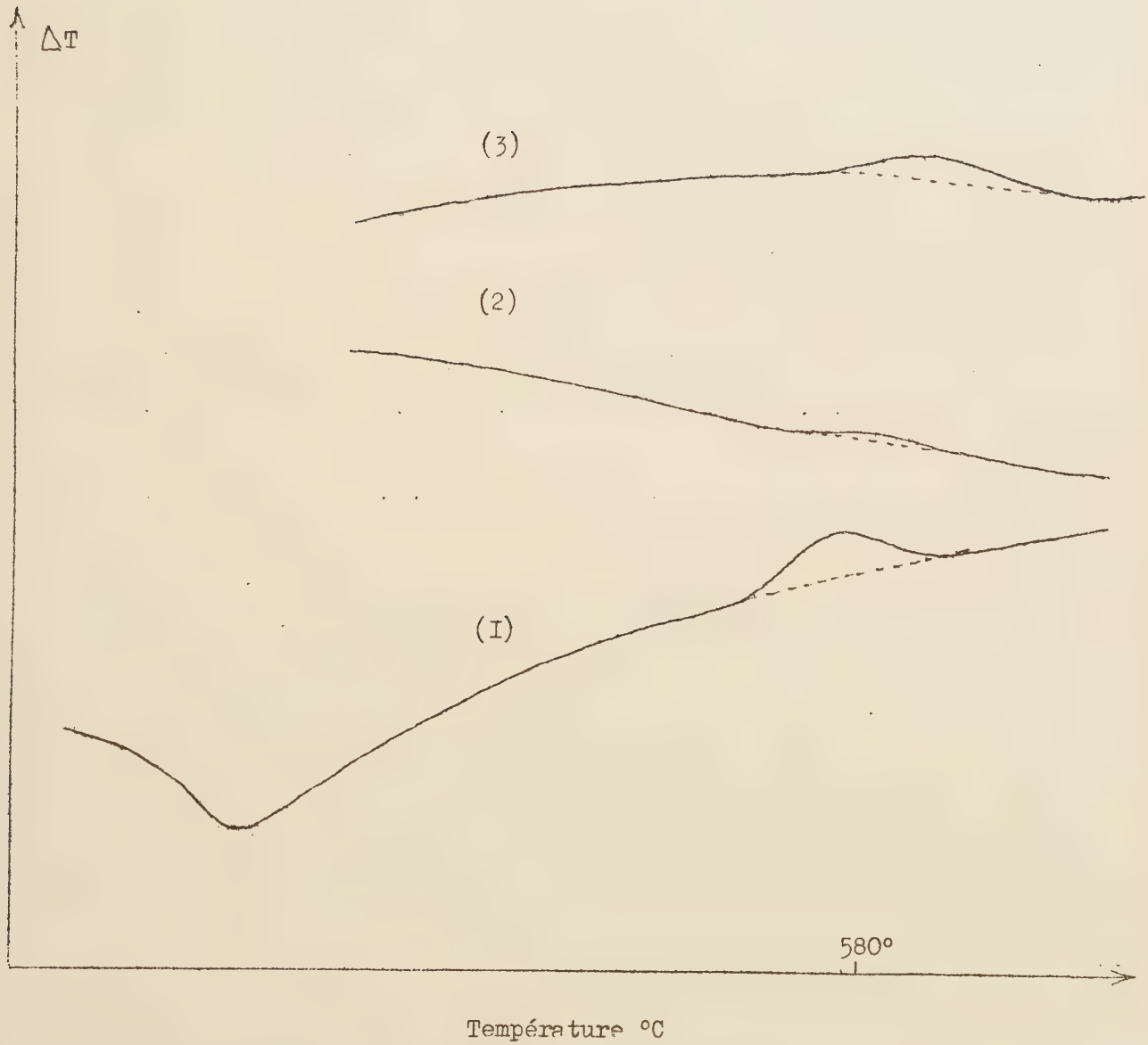
II. DIFFRACTION DES RAYONS X

La mise en évidence d'une transformation exothermique par l'analyse thermique différentielle nous a conduit à utiliser la diffraction des Rayons X afin de voir le changement de phase éventuel dû à cette transformation.

Les clichés de diffraction X qui ont caractérisé nos produits sont du type Debye et Scherrer. Ils ont été obtenus avec une anticathode de cuivre. La raie K_α du cuivre de longueur d'onde moyenne $\lambda = 1,540$ Å est obtenue avec un monochromateur à lame courbe de quartz. La poudre à analyser est mise en suspension dans un collodion à 10 % de procelloïdine dans l'acétate d'amyle et étendue en couche mince sur une plaque de verre. Le film obtenu après séchage est découpé en pastilles qui se placent dans le porte-objet de l'appareil, et tournent avec lui dans un plan perpendiculaire au trajet des rayons X.

La chambre utilisée est particulièrement sensible pour les petits angles. Le facteur de chambre est k = 0,485°/mm avec

FIGURE 8



du film Ilford. Nous opérons sous 50 kV et 6 mA. Le temps de pose étant de 90 minutes.

Le catalyseur A chauffé à 550°C, donc avant la transformation, ne donne par diffraction des rayons X qu'un halo caractéristique d'une phase amorphe. Le même échantillon chauffé à 640°C, donc après le pic, donne le même halo dû à la structure amorphe. C'est donc que le pic exothermique ne correspond pas à un changement de structure cristalline ou que ce dernier n'affecte qu'une faible partie du solide. Par contre si nous chauffons le catalyseur A vers 800°C, le cliché de diffraction X permet de déceler un début d'organisation cristalline: à côté du halo amorphe nous voyons apparaître une dizaine de raies qui sont définies dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

d en Å	4,05	3,13	2,48	2,11	2,02	1,87	1,69	1,61	1,53	1,49	1,43
Intensité	F	t.f.	m	f	f	t.f	t.f	f	t.f	t.f	m

F fort - m moyen - f. faible - t.f. très faible.

En comparant ces valeurs à celles de J.D.Hanawalt[88] nous concluons à la présence de cristobalite α . Le produit est loin d'être totalement cristallisé, et la phase amorphe est encore abondante. Ce résultat est en plein accord avec ceux d'Oblad[27]

En résumé, la technique de diffraction des rayons X ne nous a pas permis d'expliquer le phénomène thermique à 580°C puisque nous constatons que notre solide est au moins en partie amorphe aussi bien avant qu'après la transformation exothermique.

Conclusions

L'étude de la structure des catalyseurs silice alumine par analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence une transformation exothermique irreversible aux environs

de 600°C. Cette transformation n'existe que sur des gels acides. En outre, des traitements préalables en présence de vapeur d'eau à des températures supérieures à 400°C font disparaître cette transformation. L'analyse thermique effectuée sous vide a également tendance à amenuiser l'importance du pic exothermique.

L'examen des clichés de rayons X ne permet pas d'expliquer cette transformation à 580°C, puisque le solide est amorphe qu'il soit traité à des températures inférieures ou supérieures au pic exothermique, la présence de cristobalite α n'apparaissant qu'à des températures supérieures ou égales à 800°C environ.

CHAPITRE QUATRIEME

ETUDE DE L'ACIDITE DES CATALYSEURS SILICE ALUMINE

L'acidité ayant une influence certaine en catalyse, nous avons entrepris la mesure des acidités protoniques par la méthode de Maehl[36], la mesure des quantités d'ammoniac adsorbées ainsi que la mesure des acidités de Lewis sur des gels mixtes silice alumine ayant été chauffés dans l'air ou en présence de vapeur d'eau.

I. MESURE DE L'ACIDITE PROTONIQUE

Comme nous l'avons montré dans notre premier chapître, de nombreux auteurs attachent une importance capitale à l'acidité des catalyseurs. En particulier Danforth et Martin[57] ont montré qu'un catalyseur sodé ne possédait pas d'activité catalytique. Aussi avons-nous mesuré l'acidité protonique de nos échantillons ayant subi divers traitements thermique et hydrothermique.

La méthode utilisée est inspirée de celle de Maehl[36] appliquée à la mesure de l'acidité des terres et elle est décrite par L. de Mourgues[16]: un poids connu de catalyseur est mis en suspension dans une solution normale d'acétate d'ammonium et agité pendant une heure, puis on centrifuge; le catalyseur se dépose au fond du pot, la solution est recueillie et on dose l'acide libéré potentiométriquement.

Sur une quantité d'acétate d'ammonium égale à celle utilisée pour traiter le catalyseur, on trace la courbe représentant la relation entre le volume d'acide acétique ajouté et la différen-

ce de potentiel entre une électrode de verre et une électrode au calomel plongées dans l'acétate d'ammonium. La différence de potentiel trouvée pour la solution d'acétate d'ammonium ayant contenu le catalyseur, indique grâce à la courbe d'étalonnage la quantité d'acide libéré par un poids donné de catalyseur. Le résultat est exprimé en milliéquivalent de H^+ par g de substance solide.

Nous avons mesuré l'acidité en fonction de la température de traitement des catalyseurs A et B, ainsi que celle du catalyseur A ayant subit un traitement hydrothermique. Nous rassemblons dans le tableau V les valeurs des acidités exprimées en méq H^+/g actuel de solide en fonction des températures de traitement .

TABLEAU V

Catalyseur A courbe 1 Figure 9

Température °C	110	160	250	300	400	500	550	630	700	800
Acidité méq/g	0,70	0,82	0,84	0,84	0,93	1,1	1,1	1,0	0,87	0,66

Catalyseur A : traitement hydrothermique: courbe 2 Figure 9

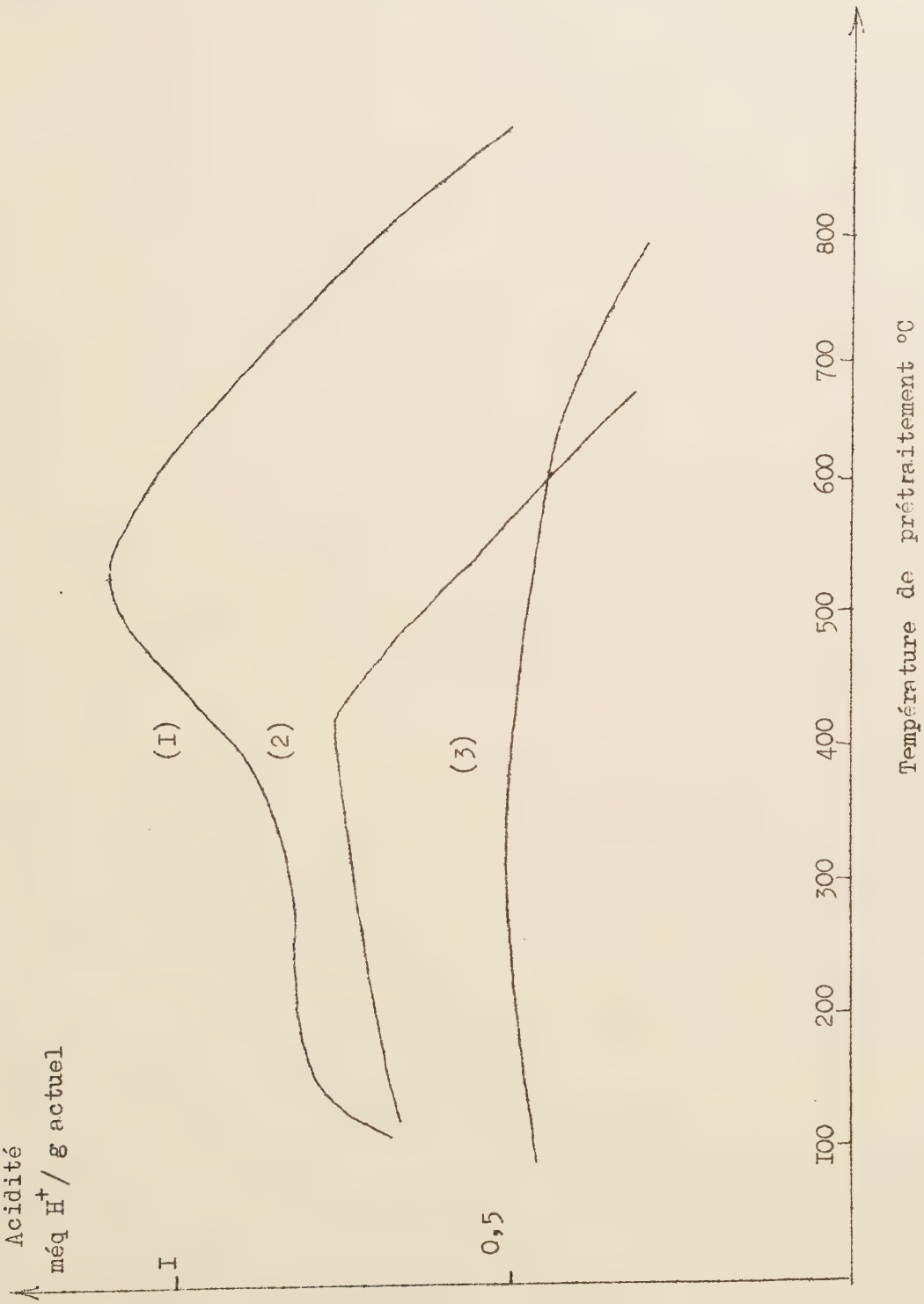
Température °C	110	260	450	550	660
Acidité méq/g	0,66	0,75	0,75	0,54	0,39

Catalyseur B : courbe 3 Figure 9

Température °C	110	200	430	530	630	730
Acidité méq/g	0,48	0,50	0,51	0,49	0,44	0,34

- Remarque: Nous avons exprimé les acidités en méq H^+/g actuel, il est très facile à l'aide des courbes de thermogravimétrie de les

FIGURE 9


Acidité
méq H+ / g actuel
1
0,5
(1)
(2)
(3)
100
200
300
400
500
600
700
800
Température de prétraitement °C

exprimer en méq de H^+/g à 110°C: la forme des courbes est alors conservée et l'interprétation reste la même.

De même il pourrait sembler logique d'exprimer l'acidité en méq H^+/m^2 de catalyseur, dans ce cas les courbes sont légèrement aplaties, mais la courbe 1 conserve son maximum, vers 550°C. C'est pourquoi nous avons finalement choisi d'exprimer les acidités en méq H^+/g actuel.

- Interprétation des résultats

Si nous comparons les courbes(1) et (2) concernant respectivement le même catalyseur A qui a subi un traitement thermique dans l'air(1) et un traitement hydrothermique(2), nous voyons que la vapeur d'eau abaisse l'acidité protonique de façon assez considérable dans le domaine des températures supérieures à 450°C.

La courbe(1) présente un maximum vers 550°C, ce fait vient d'ailleurs d'être observé par Holm, Bailey et Clark[62], tandis que la courbe (2) a un maximum beaucoup plus faible vers 400°C.

Or nous avons montré dans le paragraphe consacré à l'analyse thermique différentielle qu'il y avait une transformation exothermique à 580°C sur le catalyseur A, tandis que s'il est traité à la vapeur d'eau à une température supérieure à 400°C la transformation exothermique disparaît.

La courbe (3) relative au catalyseur B, qui lui ne présente pas de transformation exothermique, nous montre qu'il n'y a pas de maximum d'acidité.

Tous ces faits semblent donc bien montrer qu'il y a une relation entre le maximum d'acidité et le pic exothermique

II. MESURE DE L'ACIDITE PAR ADSORPTION D'AMMONIAC SUR LES GELS MIXTES SILICE ALUMINE.

L'étude de l'acidité de Brönsted de nos catalyseurs en

fonction des températures de traitement préalable nous obligeant à remettre le catalyseur en suspension aqueuse au cours de la mesure, nous avons cherché à éviter ce qui peut être un inconvénient, en effectuant la mesure d'adsorption d'une base à l'état gazeux par les catalyseurs silice alumine.

Nous avons choisi l'ammoniac, qui présente l'avantage d'être gazeux à la température ambiante, fourni en bouteille d'acier par le Comptoir Lyonnais des Gaz Comprimés.

Cherchant à relier, comme de nombreux auteurs[46][47][89], l'acidité à l'activité catalytique, nous avons effectué cette adsorption d'ammoniac à 375°C sur le catalyseur A, préalablement traité à différentes températures dans l'air ou en vapeur d'eau.

Nous avons choisi cette température de 375°C afin de comparer l'adsorption d'ammoniac à l'activité catalytique mesurée par craquage du cumène (voir Chapître Cinquième).

Appareillage

Nous avons utilisé l'appareil, désormais classique, de mesure des isothermes d'adsorption d'azote gazeux à la température d'ébullition de l'azote liquide, en remplaçant seulement l'azote par l'ammoniac et le vase Dewar par un four muni d'une régulation permettant de fixer la température de l'ampoule à 375 $\pm$ 1°C.

Mode opératoire

Le catalyseur A est chauffé soit une demi-heure dans l'air soit une heure en présence de vapeur d'eau comme nous l'avons décrit au début du deuxième chapître.

Après traitement thermique, une prise d'essai(environ 1 g) est introduite dans l'ampoule, et l'on chauffe sous vide une demi-heure à 375°C. Après avoir isolé l'ampoule de la partie mesure de l'appareil, toutes deux étant sous le vide de la pompe à diffusion

de mercure, nous introduisons l'ammoniac sous une pression variant de 830 à 600 mm de Hg, suivant les traitements thermiques préalables. L'ampoule est mise en communication avec la partie mesure de l'appareil; la pression finale à l'équilibre est de 550 mm de Hg lorsque l'adsorption est terminée.

Nous avons effectué des manipulations préliminaires nous montrant qu'une variation de $\pm$ 25 mm de Hg de la pression finale ne modifiait pas le volume d'ammoniac adsorbé par le catalyseur.

A la suite de quelques ennuis causés par l'emploi de graisse organique Apiezon N. nous avons utilisé une graisse silicone(Si- vide fabriquée par S.I.S.S.) qui nous a donné satisfaction.

Nous mesurons le volume d'ammoniac adsorbé par un poids donné de catalyseur, la pression d'équilibre n'est atteinte qu' après une vingtaine d'heures, laquelle se situe aux environs de 550 mm de mercure. Le volume d'ammoniac est ramené aux conditions standard (0°C, 760 mm de Hg).

Résultats et interprétation

Nous avons pu ainsi tracer les courbes (1) et (2) de la figure 10. Elles représentent le volume d'ammoniac adsorbé à 375°C (exprimée en milliéquivalent/g actuel) sur le catalyseur A en fonction de la température de traitement (une demi-heure dans l'air courbe(1) une heure en vapeur d'eau courbe (2)).

L'allure de ces courbes est très différente de celle des acidités protoniques figure 9 courbes (1) et (2).

En effet l' "acidité" mesurée par adsorption d'ammoniac décroît lorsque la température de traitement augmente, il n'y a pas de maximum comme dans le cas de la mesure des acidités protoniques. On observe toutefois un ralentissement de la baisse d'acidité pour des températures comprises entre 520 et 580°C(courbe 1).

De plus un traitement à la vapeur d'eau contribue à dimi-

nuer l'"acidité" aussi bien celle mesurée par la méthode de Maehl que celle mesurée par adsorption d'ammoniac (courbes (2) figures 9 et 10).

Enfin l'examen des figures 9 et 10 montre bien que l'"acidité" mesurée dépend essentiellement de la méthode utilisée comme nous l'avons montré dans notre premier chapître.

Les valeurs que nous avons obtenues sont essentiellement relatives, la méthode d'échange à l'acétate d'ammonium[36] ne mesurant sans doute pas la même forme d'acidité que l'adsorption d'ammoniac à l'état gazeux.

Nous avons noté, en outre, que le catalyseur A préalablement traité dans l'air à des températures comprises entre 375 et 550°C présentait une coloration marron clair après adsorption d'ammoniac, tandis que le même produit traité, soit entre 570 et 1000°C dans l'air, soit entre 375 et 900°C en vapeur d'eau, reste blanc après adsorption d'ammoniac; nous pensons qu'il se forme dans tous les cas un complexe ammonié, mais que la coloration n'apparaît qu'à certaines concentrations.

Il semble bien qu'il y ait une relation étroite entre la nature de l'adsorption d'ammoniac (complexe coloré) et la transformation exothermique irréversible à 580°C.

Notre remarque est en accord avec les observations de Oblad, Milliken et Mills[27] et Jurinak et Volman[91] qui ont noté la formation de complexe coloré vert avec la quinoléine [27] et rose pourpre avec le butène-trans[91] sur les silice alumine.

Etude cinétique

Le temps relativement long pour atteindre la pression d'équilibre (une vingtaine d'heures environ) nous a conduit à étudier la cinétique de la réaction.

Nous nous sommes penchés plus particulièrement sur les

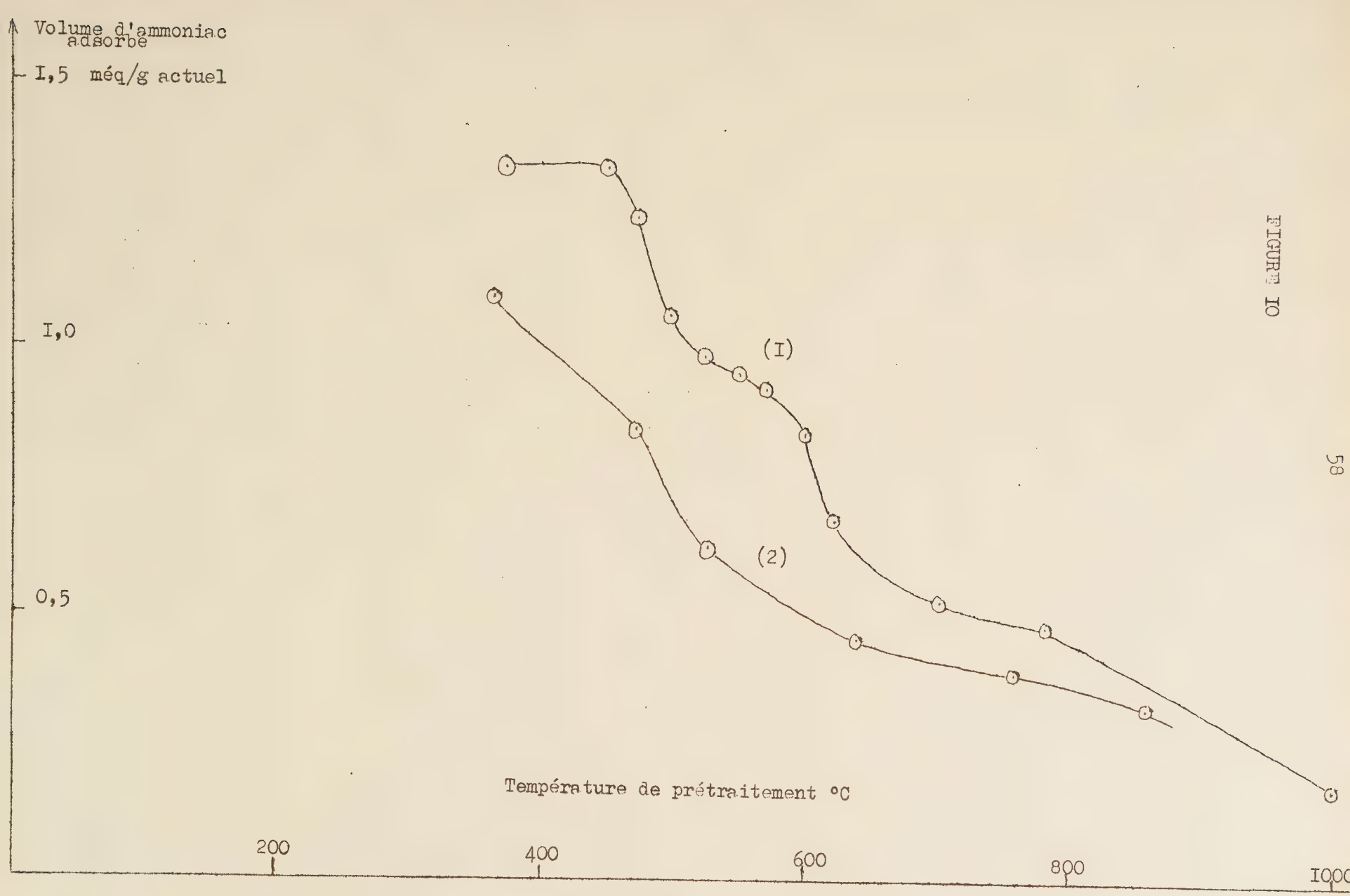

Volume d'ammoniac adsorbé
I,5 méq/g actuel
I,0
0,5
(I)
(2)
Température de prétraitement °C
200
400
600
800
1000

FIGURE IO

cinétiques de l'adsorption d'ammoniac à 375°C sur le catalyseur A préalablement traité une demi-heure dans l'air à 450 et 620°C, c'est-à-dire avant et après la transformation exothermique.

Les courbes cinétiques(1) 450°C (2) 620°C sont reproduites sur la figure 11. Le volume spécifique d'ammoniac adsorbé est exprimé en fonction du temps.

L'ordre de la réaction n nous est donné en traçant les courbes

$$-\log\left(\frac{dV}{dt}\right) = n.\log \triangle V$$

où V est le volume d'ammoniac adsorbé par gramme de catalyseur et t le temps.

Ces courbes sont représentées sur la figure 12 courbe (1) 450°, courbe(2) 620°.

La pente de ces courbes permet de déterminer l'ordre de la réaction. L'ordre trouvé est 3/2, ce qui est difficilement explicable.

Mais si l'on trace les courbes cinétiques de la figure 11 non plus en fonction du temps, mais en fonction de la racine carrée du temps, nous obtenons les droites (1') et (2') ce qui d'après Jander[90] serait caractéristique d'une diffusion.

En résumé nous pouvons dire que la loi qui régit la réaction de l'ammoniac sur notre solide est un processus de diffusion.

Adsorption-Désorption, Réadsorption

Nous inspirant des travaux de J.Escard[46], qui a tracé les isothermes d'adsorption-désorption d'ammoniac sur un catalyseur commercial à 10 % d'alumine, nous avons cherché à connaître quelle était la part de la chimisorption dans l'adsorption d'ammoniac sur le catalyseur A.

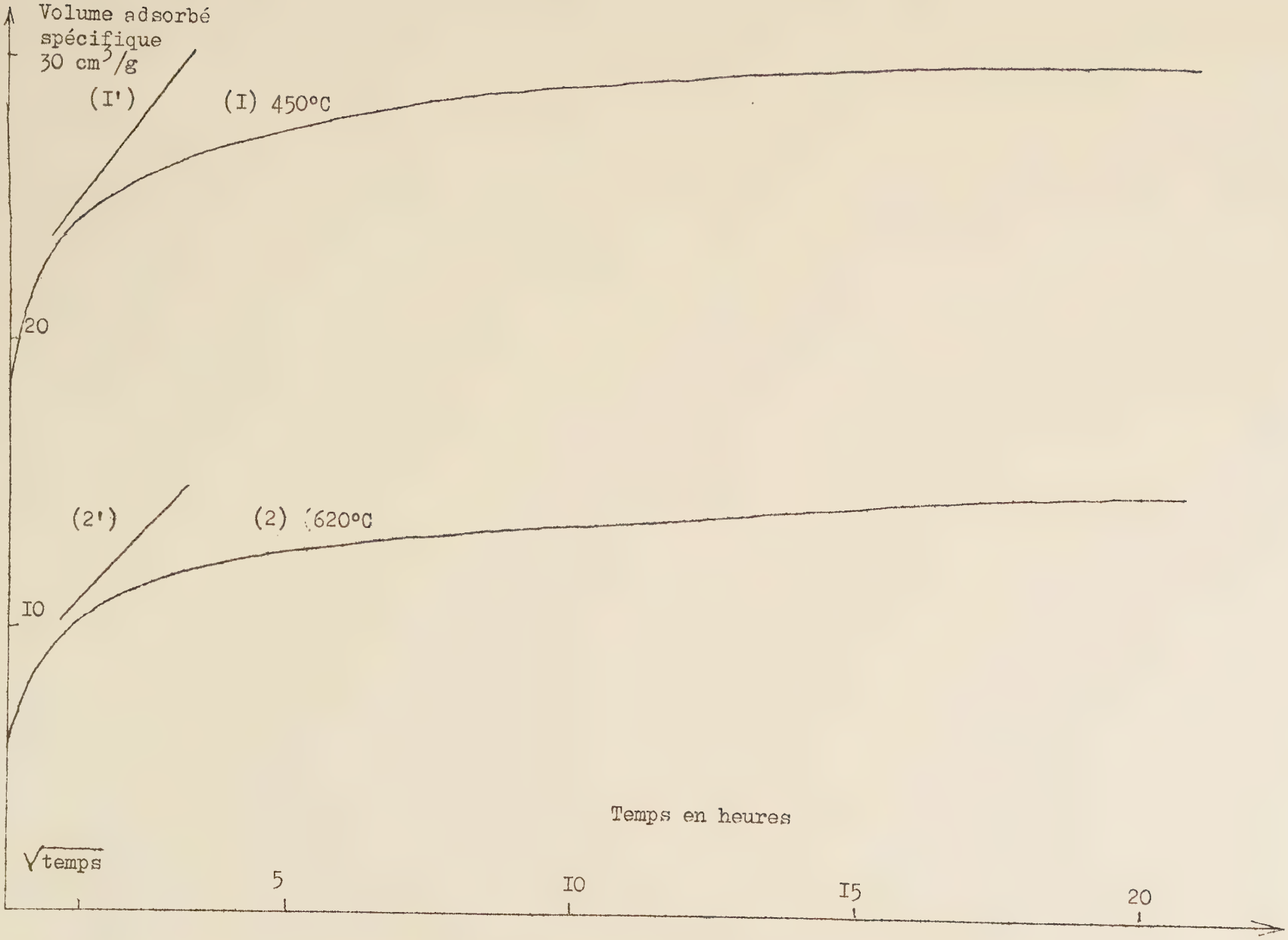

Volume adsorbé spécifique
30 cm³/g
(I')
(I) 450°C
20
(2')
(2) 620°C
IO
Temps en heures
√temps
5
IO
I5
20

FIGURE II

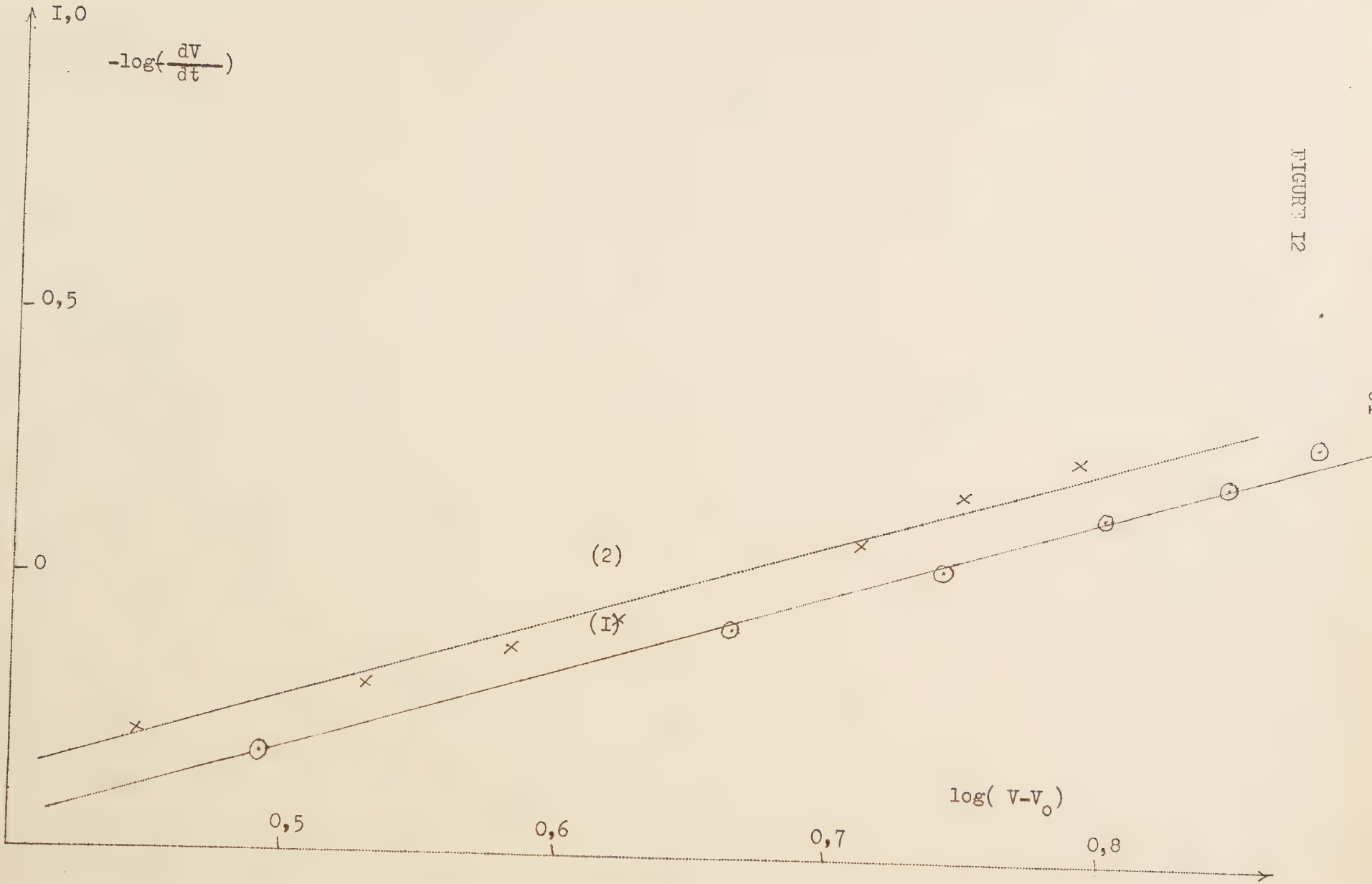


FIGURE 12

Nous avons opéré à 375°C comme dans les opérations précédentes sur des échantillons préalablement traités une demi-heure dans l'air à 450 et 650°C.

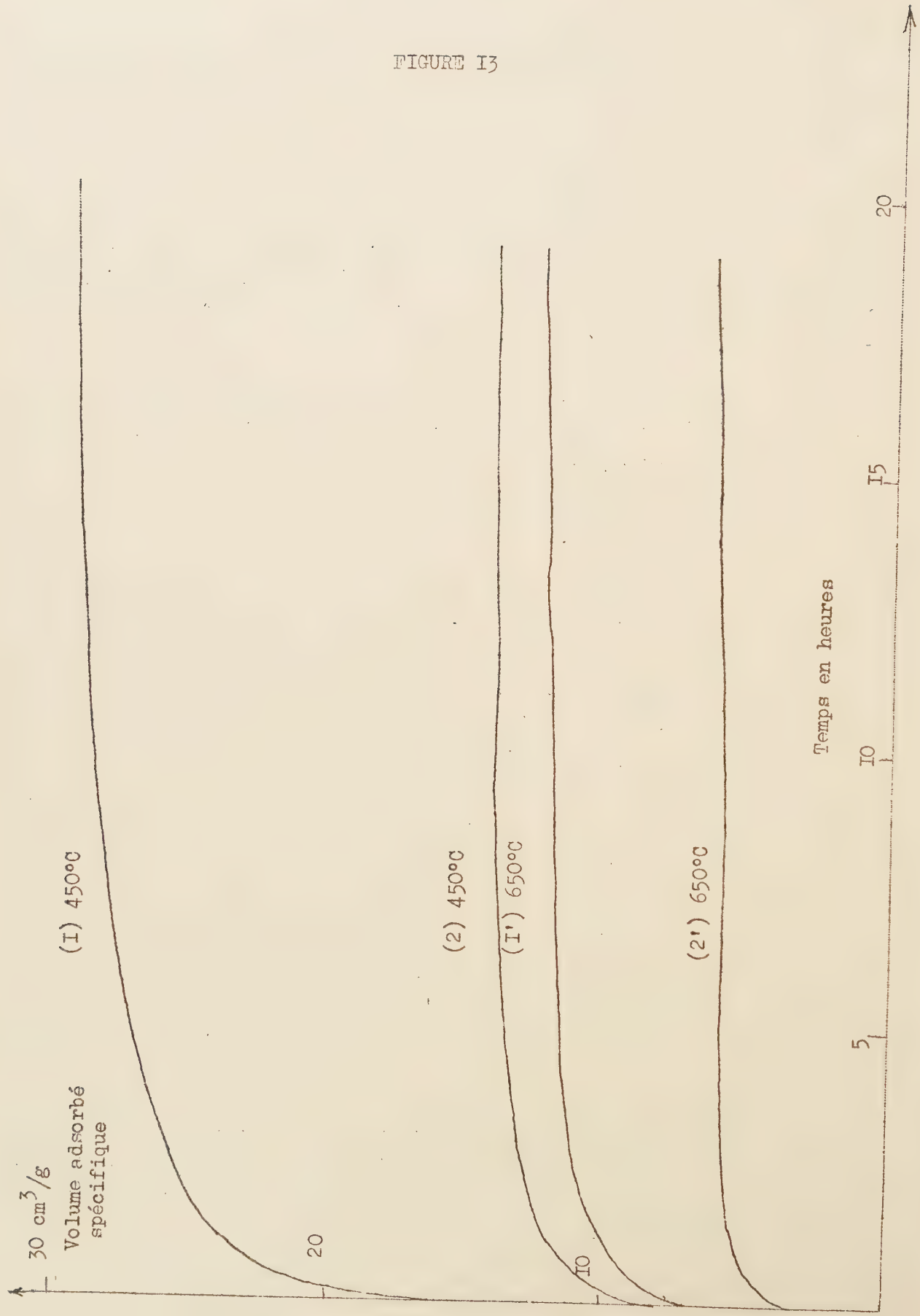
Après avoir fait la cinétique d'adsorption, courbes (1) et (1') figure 13, nous avons désorbé sous vide pendant une demi-heure le catalyseur maintenu à 375°C; puis après avoir isolé la partie vide de la partie mesure, nous introduisons de l'ammoniac pour réadsorber (courbes (2) et (2'))dans les mêmes conditions que pour la première adsorption.

L'adsorption réversible atteint 50 % de la première, aussi bien pour le catalyseur prétraité à 450 qu'à 650°C. Ce résultat est en accord avec celui de Mills, Boedeker et Oblad[21] qui adsorbent de la pyridine et de la quinoléine sur les catalyseurs silice alumine à 371°C.

Il est difficile de faire la part de la chimisorption de celle de l'adsorption physique. En effet les forces de Van der Waals caractéristiques de la seconde, ne sont guère inférieures aux forces de liaisons chimiques les plus faibles entre l'ammoniac et les sites acides. Aussi le traitement que nous avons fait subir au catalyseur (évacuation de l'ammoniac à 375°C) ne nous permet pas de dire si nous avons détruit les liaisons chimiques ou si au contraire il reste de l'ammoniac adsorbé physiquement après un tel traitement, aussi nous ferons nôtres les conclusions de J.Escard[46] "Les mesures d'adsorption d'ammoniac ne sont pas assez complètes pour tirer des conclusions quantitatives sur l'acidité structurale. On peut simplement dire que tant du point de vue de l'adsorption totale qu'au point de vue de l'adsorption irréversible les échantillons se classent dans l'ordre décroissant attendu."

Nous avons pensé éliminer la difficulté de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption, pour celà nous avons adsorbé l'ammoniac à 375° sur un gel mixte à 17 % d'alumine préparé au laboratoire :

FIGURE I3


30 cm³/g
Volume adsorbé spécifique
20
IO
(I) 450°C
(2) 450°C
(I') 650°C
(2') 650°C
5
IO
I5
20
Temps en heures

- d'abord lorsque le gel est sodé
- ensuite quand il a été échangé sous sa forme acide.

Les deux formes de ce même gel ayant été chauffé une demi-heure dans l'air à 375°C.

L'adsorption d'ammoniac a été de 0,44 méq/g sur le gel sodé et de 1,44 méq/g sur le gel acide.

Il semble bien que l'adsorption sur le gel sodé soit uniquement de l'adsorption physique, tandis que celle obtenue sur le gel acide soit dûe à la somme adsorption physique + chimisorption.

Il y aurait donc, d'après ce résultat, seulement 30 % de l'adsorption qui serait physique, le reste étant de la chimisorption.

Nous pensons que cette méthode permet de distinguer les deux formes d'adsorption, plus nettement qu'en effectuant une réadsorption après évacuation sous vide.

Quoiqu'il en soit, nous avons toujours consigné les valeurs de l'adsorption totale obtenues dans nos mesures, car nous estimons la valeur de la quantité chimisorbée proportionnelle à la valeur totale, malheureusement il ne nous est pas possible de connaître le coefficient de proportionalité avec précision.

III. MESURE DES ACIDITES DE LEWIS.

La nature de l'acidité de nos catalyseurs s'expliquant difficilement nous avons cherché à utiliser une méthode de titration en solution non aqueuse afin de compléter les renseignements donnés par les autres méthodes (mesure de l'acidité protonique et de l'adsorption d'ammoniac).

La méthode que nous avons choisie a été décrite et utilisée par Y.Trambouze[45]. Le catalyseur après avoir subi divers traitements thermiques est mis en suspension benzènique dans un vase Dewar. Le benzène utilisé a préalablement été desséché sur

sodium. Nous opérons sur une dizaine de grammes de catalyseur en suspension dans 100 cm3 de benzène anhydre. L'homogénéité est assurée par un agitateur en forme d'hélice dont la fréquence de rotation est de 120 tours/minute. La base de Lewis en solution benzènique (Dioxane à 88 g/1) est ajoutée à l'aide d'une burette, 0,5 cm3/minute.

Nous portons sur un graphique l'élévation de température en fonction du volume de base ajoutée; la fin de la réaction se traduit par un point anguleux, ce qui permet de calculer le nombre de sites acides de Lewis neutralisés par le dioxane, l'acidité est exprimée en méq/g actuel.

Nos mesures ont porté sur le catalyseur A préalablement traité à différentes températures dans l'air.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 14.

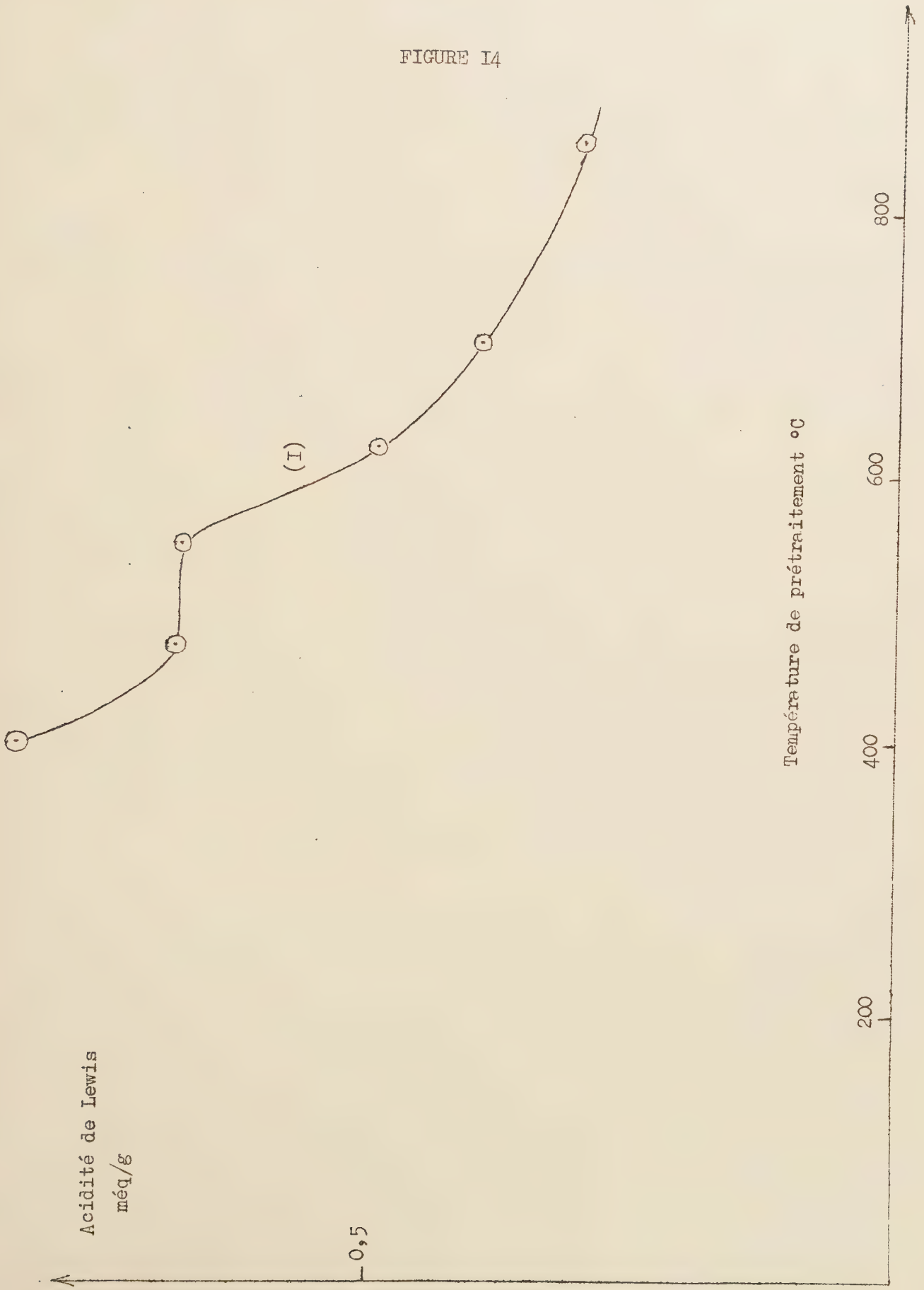
La courbe des acidités de Lewis en fonction des températures de prétraitement montre que l'acidité de Lewis décroît avec la température de traitement, mais nous observons un palier entre 470 et 550°C, température à laquelle correspond le maximum de réactivité de la transformation exothermique.

L'acidité de Lewis semble donc jouer un rôle dans cette transformation puisque son évolution devient irrégulière aux températures où le pic exothermique se produit.

Conclusions

Les mesures d'acidité effectuées soit en solution aqueuses(méthode de Maehl [36]),soit en suspension benzènique (méthode de Trambouze[45]) soit encore en phase gazeuse (adsorption d'ammoniac) ne donnent pas des résultats très concordants, celà s'explique d'ailleurs très bien si l'on pense à la nature très différente des méthodes de mesure qui ne concernent pas les mêmes centres acides.

FIGURE I4


Acidité de Lewis
méq/g
0,5
(I)
200
400
600
800
Température de prétraitement °C

Si nous comparons les courbes(1) des figures 9,10, et 14 relatives aux acidités de différents types en fonction de la température de prétraitement pour un même catalyseur chauffé dans les mêmes conditions nous observons les faits suivants:

Tandis que l'acidité protonique croît depuis 400° jusqu' au maximum de 550°C, l'adsorption d'ammoniac stable de 375 à 460°C, décroît brutalement jusqu'à 550°C alors que l'acidité de Lewis décroît de 400 à 470°C puis présente un palier jusqu'à 550°C.

Puis les valeurs des différentes formes d'acidité mesurées par les trois méthodes diminuent à partir de 550°C.

Cette valeur de 550° est donc très caractéristique et semble bien nous montrer l'influence de l'acidité sur l'existence de la transformation exothermique que nous avons mise en évidence.

L'examen des courbes(2) des figures 9 et 10 relatives au catalyseur A traité une heure en présence de vapeur d'eau, nous montre que la vapeur contribue à abaisser l'acidité comme elle contribue à faire disparaître la transformation exothermique.

L'ensemble de ces résultats nous permet de penser que la transformation exothermique traduit une auto-neutralisation des sites acides par une base qui pourrait être les ions oxhydriles du réseau qui migreraient vers la surface.

CHAPITRE CINQUIEME

ETUDE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE DES GELS MIXTES SILICE ALUMINE

Les études texturales, structurales et d'acidité des catalyseurs silice alumine que nous avons présentées dans les précédents chapîtres sont extrêmement importantes au point de vue fondamental, mais l'intérêt qu'elles présentent est encore plus grand lorsqu'elles sont examinées à la lumière de l'activité catalytique de ces masses de contact.

L'objet de ce chapître est donc d'étudier les propriétés catalytiques des gels qui ont subi des traitements thermiques ayant fait varier leurs propriétés texturales, structurales, et acides; et de comparer ces propriétés à l'activité catalytique.

La réaction mise en oeuvre est celle du craquage du cumène en benzène et propène par suite de la rupture d'une liaison C-C

$$C_6H_5 - C_3H_7 \longrightarrow C_6H_6 + CH_2 = CH - CH_3$$

Cette réaction présente l'intérêt d'avoir été bien étudiée comme nous l'avons montré dans notre premier chapître[18][21][22][23][24][25]. La simplicité du processus réactionnel permet de connaître facilement par simple mesure de la quantité de gaz obtenu le taux de décomposition du réactif introduit.

L'appareillage utilisé, inspiré de celui de Prater et Lago[23] a été imaginé et réalisé par M.Perrin[92].

Il s'agit d'un "réacteur différentiel" caractérisé par

les impératifs suivants: très faible quantité de catalyseur (100 mg), taux de conversion inférieur à 1 % .

L'activité catalytique correspond à la vitesse de formation du propène (exprimée en cm3/minute/g de catalyseur) lorsque ce paramètre est devenu constant soit après une heure de fonctionnement.

Nous examinerons d'abord les variations d'activité catalytique de trois catalyseurs en fonction de la température de catalyse avant d'étudier les variations d'activité à température constante (375°C) de catalyseurs ayant subi des traitements thermiques ou hydrothermiques préalables à différentes températures. Enfin nous essayerons de relier ces variations d'activité à celles d'autres propriétés antérieurement décrites.

I. MESURE DES ENERGIES D'ACTIVATION DE TROIS CATALYSEURS

Nous avons mesuré les variations d'activité catalytique de trois catalyseurs en fonction de la température de catalyse. Deux d'entre eux sont les catalyseurs industriels A et B, le troisième étant un gel mixte préparé au laboratoire.

Les mesures de vitesse de formation du propène(vitesse spécifique k) sont exprimées ici en moles/minute/g de catalyseur, les températures du réacteur varient de 365 à 426°C.

L'application de la loi d'Arrhénius $k = A\, e^{-\frac{E}{RT}}$ permet de calculer les énergies d'activation correspondant à chaque catalyseur.

- k vitesse spécifique moles/minute/g.
- A constante dans un domaine étroit de température Facteur de fréquence.
- E énergie d'activation calorie/mole.
- R 1,98 calorie/°/ mole.
- T température en °K.

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E}{4,5757\ T}$$

FIGURE I5

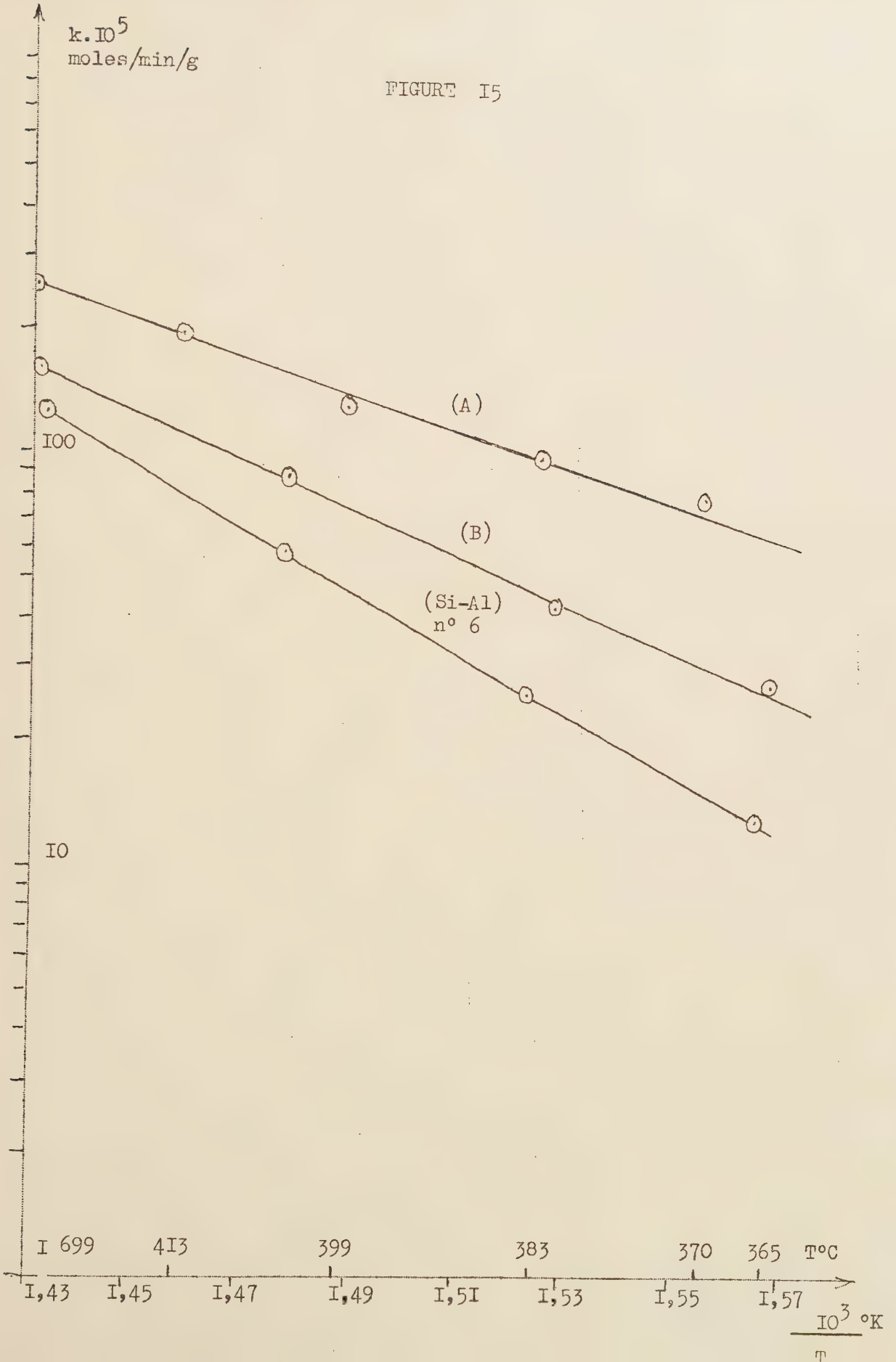

k.IO5
moles/min/g
(A)
IOO
(B)
(Si-Al)
nº 6
IO
I 699
413
399
383
370
365
T°C
I,43
I,45
I,47
I,49
I,5I
I,53
I,55
I,57
IO3 °K
T

TABLEAU VI

Catalyseurs		A					B				Si Al n°6			
Surface m^2/g après traitement à 400°C		540					270				230			
$Al_2O_3/Al_2O_3+SiO_2$		10 %					10 %				24,8 %			
Température de Catalyse	°C	370	383	399	413	426	365	382	404	426	366	384	404	425
	°K	643	656	672	686	699	638	655	677	699	639	657	677	698
	$\frac{10^3}{T}$ °K	1,555	1,524	1,488	1,458	1,430	1,567	1,527	1,477	1,430	1,565	1,522	1,477	1,433
10^5 K mole/min/g		82	102	134	198	250	28,6	42,8	92	161	13,4	26,8	58	120,6
log k (mole/min/g)		-2,08619				-1,60206	-2,54363			-1,79317	-2,87290			-1,91865
E calories/mole		17.840					24.703				32.480			
$\frac{10^5 k}{S}$ à 400°C		0,25					0,34				0,25			

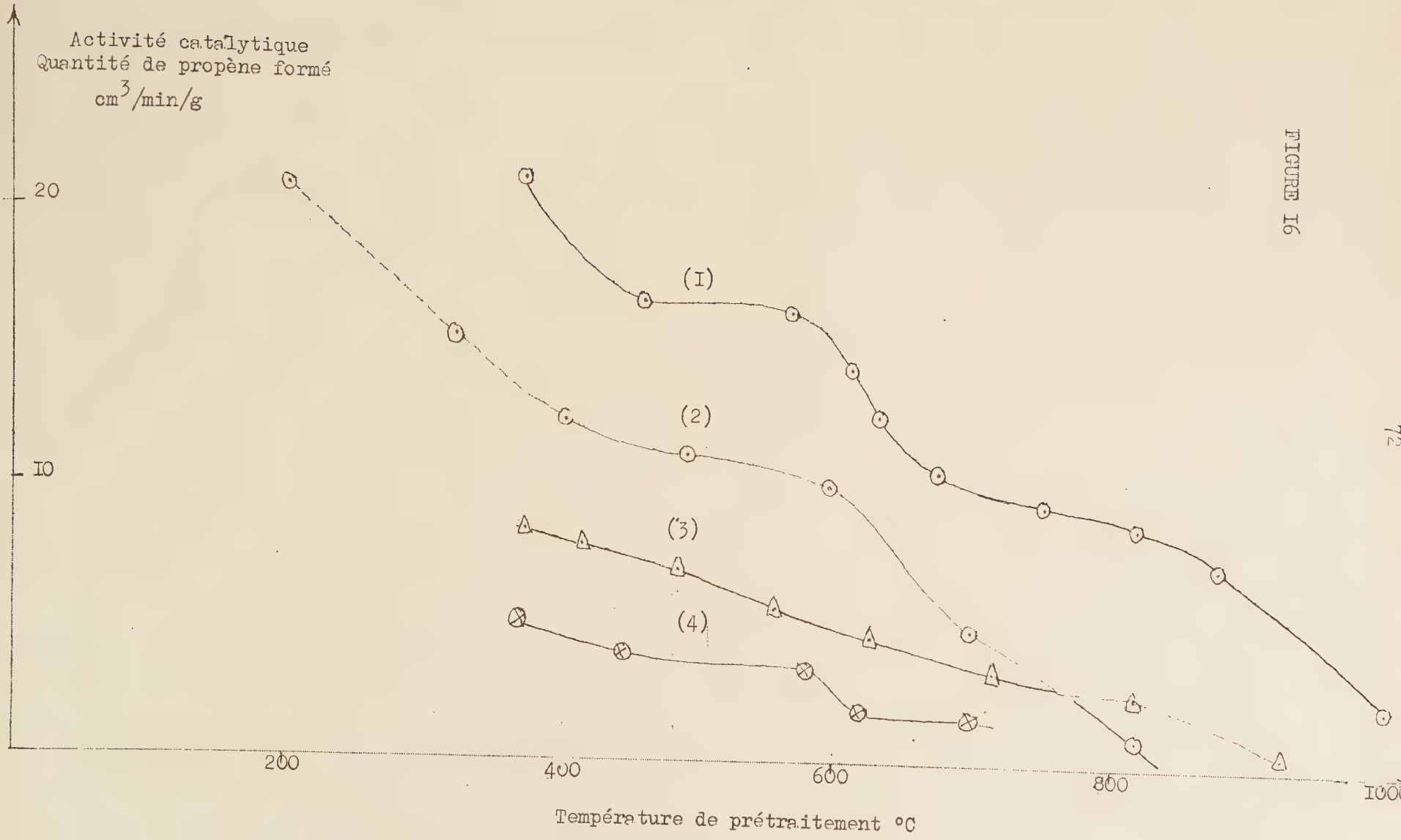

Activité catalytique
Quantité de propène formé
cm3/min/g
20
10
(I)
(2)
(3)
(4)
200
400
600
800
1000
Température de prétraitement °C

FIGURE I6

Les résultats sont rassemblés dans le tableau VI.

Ces résultats nous permettent de tracer les courbes $\log k = f\left(\frac{I}{T}\right)$ relatives à chaque catalyseur, elles sont rassemblées dans la figure 15. Ces courbes nous montrent, ainsi que l'examen des rapports k/S, que la vitesse de formation du propène est sensiblement proportionnelle à la surface spécifique de chaque catalyseur. En outre les activités catalytiques vont en décroissant de A à B et au Si-Al n°6, au moins dans le domaine de températures étudiées.

Enfin les énergies d'activation croissent quand la surface diminue.

II. ETUDE DE L'ACTIVITE A TEMPERATURE CONSTANTE DE CATALYSEURS AYANT PREALABLEMENT SUBI DES TRAITEMENTS THERMIQUES ET HYDROTHERMIQUES.

Nous comparons ici les activités d'un même catalyseur traité à différentes températures dans l'air ou en vapeur d'eau comme il a été indiqué au début du deuxième chapître, c'est-à-dire que le catalyseur a subi des changements textural, structural et acide.

Le craquage du cumène sur ces masses de contact est effectué à température constante (375 ± 1°C). La quantité de propène recueillie est exprimée en cm3/minute/g de catalyseur. La reproductibilité des mesures est de ± 0,2 cm3/min/g.

Les courbes d'activité catalytique en fonction de la température de traitement préalable sont rassemblées figure 16.

La courbe 1 concerne le catalyseur A traité une demi-heure dans l'air à différentes températures, tandis que la courbe 2 traduit l'évolution du même catalyseur A traité une heure en présence de vapeur d'eau. Les courbes 3 et 4 caractérisent respectivement le catalyseur B et le gel mixte à 21,7 % d'alumine

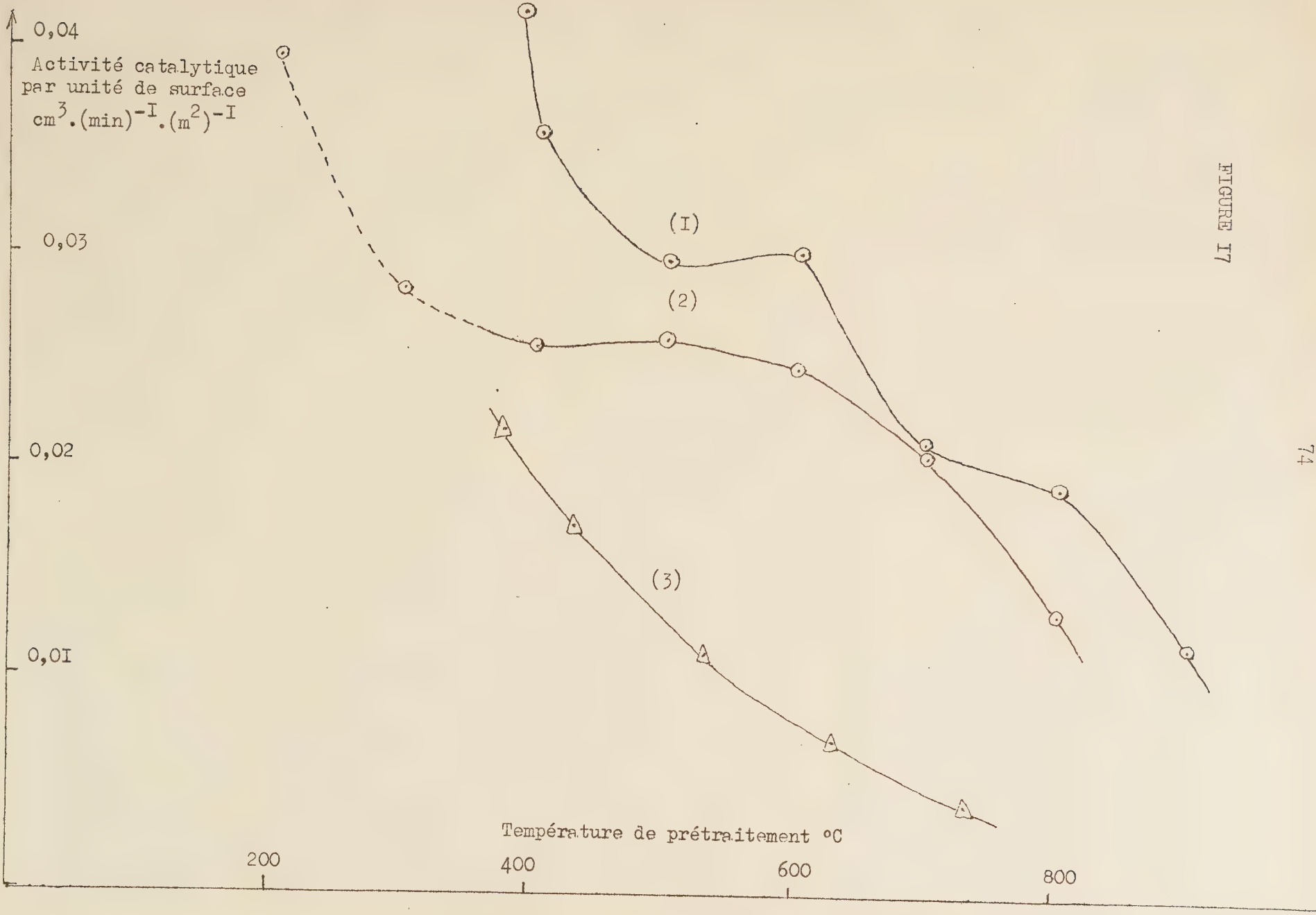

0,04
Activité catalytique par unité de surface
$cm^3.(min)^{-1}.(m^2)^{-1}$
0,03
0,02
0,01
(I)
(2)
(3)
Température de prétraitement °C
200
400
600
800

FIGURE 17

préparé au laboratoire, traités une demi-heure dans l'air à des températures comprises entre 375 et 1000°C.

Les prises d'essai (100 mg) sont pesées après traitement thermique, c'est-à-dire qu'elles sont exprimées en g actuel à la température considérée.

Nous avons tracé sur la figure 17 l'évolution de l'activité catalytique par unité de surface en fonction de la température de traitement.

III. INTERPRETATION DES RESULTATS

D'une manière générale l'activité catalytique décroît lorsque la température de traitement augmente. Ceci est particulièrement net dans le cas du catalyseur B, courbe (3) où la décroissance est directement proportionnelle.

Mais nous avons montré au chapître troisième que le catalyseur B n'était pas caractérisé par une transformation exothermique à 600°C, et au chapître deuxième que sa surface spécifique diminuait proportionnellement à l'augmentation de température de traitement (figure 4).

Nous pouvons donc dire que pour ce catalyseur l'évolution de l'activité catalytique dépend essentiellement de celle de sa surface spécifique (courbe 3, figure 17).

Mais il n'en est pas de même pour le catalyseur A(courbes 1, figures 16 et 17). L'activité catalytique présente un palier pour des températures de traitement comprises entre 460 et 570°C, puis il y a décroissance rapide de l'activité entre 580 et 640°C. Or le catalyseur A présente une transformation exothermique irréversible à 580°C (chapître troisième) et il semble bien que cette baisse d'activité soit dûe à la transformation et non à l'évolution de la surface spécifique qui décroît normalement avec l'augmentation de la température de traitement dans ce domaine de températures (chapître deuxième, figure 4).

Le gel mixte à 21,7 % d'alumine préparé au laboratoire présente à la fois le pic exothermique à 615°C et une baisse brutale de l'activité pour une température de traitement voisine de 600°C (courbe 4, figure 16) ce qui vient renforcer l'hypothèse ci-dessus émise.

L'activité du catalyseur A décroît à nouveau plus nettement pour des températures de l'ordre de 800°C, nous imputons cette baisse à l'effondrement des propriétés texturales. Ce dernier résultat est en plein accord avec les travaux de Barrett, Sanchez et Smith[12] qui soulignent le frittage hétérogène à ces températures.

Si l'on examine maintenant la courbe (2) figure 16 relative au catalyseur A préalablement chauffé en présence de vapeur d'eau, on observe une cassure dans la baisse d'activité à 600°C. Nous pensons que le déclin de l'activité à cette température est dû à la baisse de surface spécifique comme le montre la courbe 2 de la figure 4 et non à la transformation exothermique, car nous avons montré au chapître troisième (figure 6) que le catalyseur A traité en présence de vapeur d'eau à des températures supérieures à 400° ne présentait plus cette transformation. La partie de la courbe (2) figure 16 concernant des échantillons chauffés à des températures inférieures à celle du test d'activité (375°), a été tracée en pointillés en raison du fait que le régime thermique de l'essai catalytique peut impliquer une évolution du catalyseur venant s'ajouter à celle produite par le traitement préalable à la vapeur d'eau. Enfin l'examen comparé des figures 16 et 17 montre que la décroissance de la surface spécifique joue un faible rôle sur l'activité catalytique.

En conclusions, que le traitement thermique du catalyseur ait été mené en présence d'air ou de vapeur d'eau, l'activité de ce catalyseur subit du fait de ce traitement deux baisses successives d'activité dont chacune a la même cause dans les deux cas. La première baisse est dûe à l'évolution irréversible décelée par

analyse thermique différentielle. La seconde résulte de l'effondrement de la texture poreuse. La vapeur d'eau "catalyse" donc ces deux évolutions du solide puisqu'en sa présence on les observe, ainsi que leurs effets sur l'activité, quelque deux cents degrés plus bas que dans l'air.

Si la texture et la structure des catalyseurs silice alumine jouent un rôle important sur l'activité catalytique, l'importance de l'acidité n'est pas à sous-estimer.

L'étude des acidités protoniques (figure 9) et des activités catalytiques (figure 16) en fonction de la température de traitement nous a permis de tracer les courbes de la figure 18.

courbe 1 , catalyseur A préchauffé dans l'air .
courbe 2 , " " " " la vapeur d'eau .
courbe 3 , " B préchauffé dans l'air.

L'examen des courbes 1 et 3 de la figure 18 nous montre qu'à une grande variation de l'activité catalytique correspond une faible variation globale de l'acidité protonique et qu'à un maximum de l'acidité protonique ne correspond pas un maximum d'activité catalytique.

Dans le cas de la courbe (2), (catalyseur A traité en présence de vapeur d'eau), l'acidité protonique et l'activité catalytique décroissent proportionnellement pour des traitements thermiques supérieurs à 450°C, alors que pour des températures plus faibles l'activité décroît tandis que l'acidité protonique augmente.

Les centres acides du type protonique sont donc homologues aux centres actifs, au moins pour des températures de traitement supérieures à 550° dans l'air ou à 450°C en présence de vapeur d'eau, alors qu'il ne semble pas y avoir de rapport entre centres acides et centres actifs pour des températures de traitement inférieures.

L'étude de l'acidité par adsorption d'ammoniac(figure 10) ainsi que celle de l'activité catalytique (figure 16) en fonction

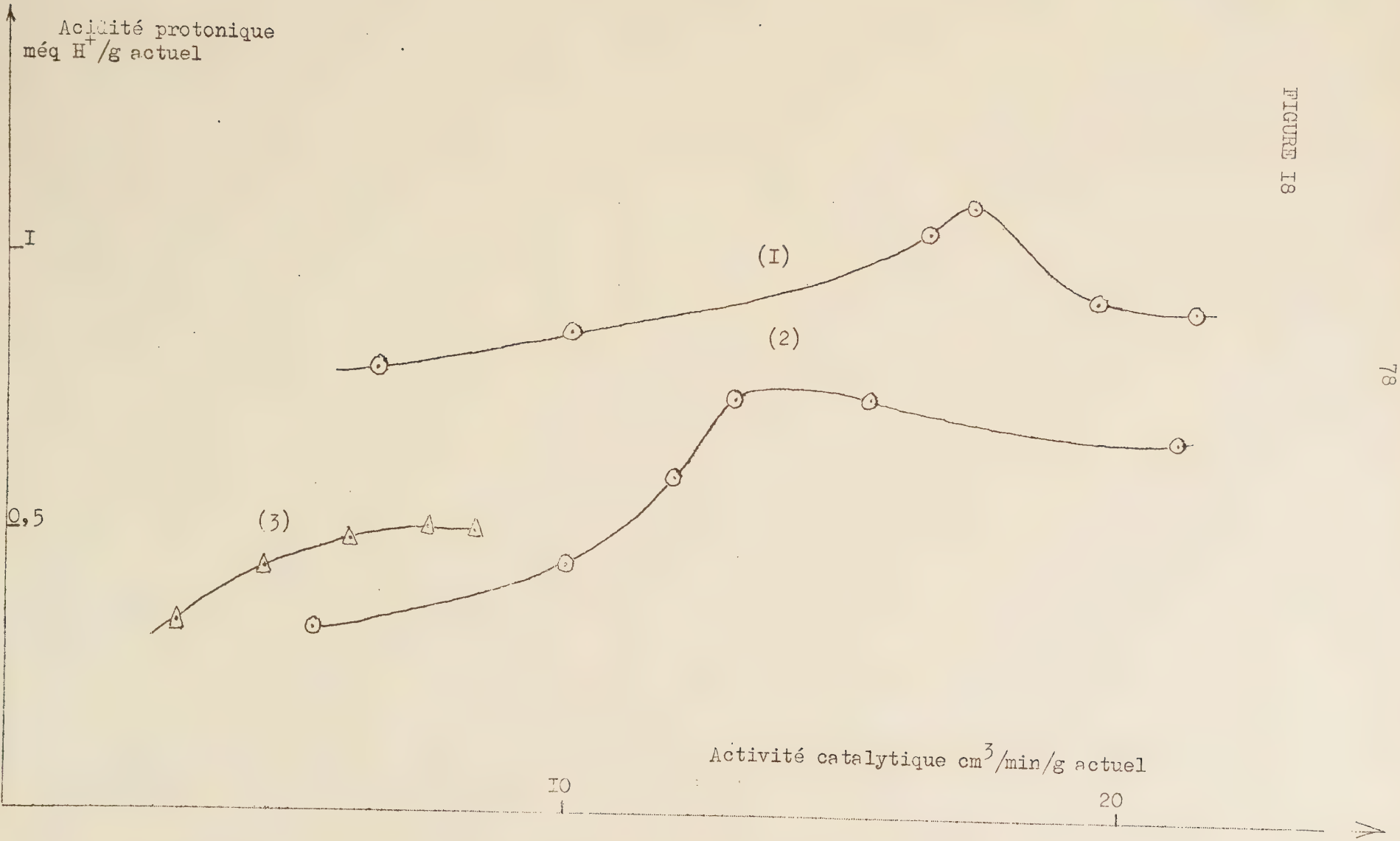

Acidité protonique
méq H^+/g actuel
I
0,5
(I)
(2)
(3)
10
20
Activité catalytique cm^3/min/g actuel

FIGURE I8

de la température de traitement préalable nous ont donné les courbes (1) et (2) ayant sensiblement la même allure. Cette similitude de l'évolution de l'acidité et de l'activité nous a conduit à tracer les courbes (1) et (2) de la figure 19 où est représentée l'adsorption d'ammoniac exprimée en méq/g actuel en fonction de l'activité catalytique exprimée en cm3/minute/g actuel. La courbe (1) caractérise le catalyseur A chauffé une demi-heure dans l'air et la courbe (2) est relative au même catalyseur traité une heure en présence de vapeur d'eau.

L'examen des courbes de la figure 19 nous montre qu'il y a identité entre les centres acides (acidité mesurée par adsorption d'ammoniac), et les centres actifs en catalyse pour des traitements thermiques effectués à des températures supérieures à 550°, cette température correspondant précisément à celle du maximum de vitesse de la réaction observée par analyse thermique différentielle (point d'inflexion de la courbe d'analyse thermique à 545°C) et au maximum d'acidité protonique, de plus il y a changement de pente dans la courbe thermogravimétrique à 580°C (figure I).

Pour des températures de traitement inférieures à 550° deux cas sont à considérer:

- De 375 à 450°C, l'activité diminue sans qu'il y ait variation de l'acidité mesurée par adsorption d'ammoniac.
- De 450-480° à 550°C, l'activité reste constante alors que l'acidité décroît fortement dans le domaine de température où la réaction exothermique se produit, ce qui nous permet de formuler l'hypothèse d'une réaction de neutralisation acide-base qui est en accord avec la faible exothermicité de cette réaction.

Quant à l'étude de l'acidité de Lewis par la méthode de Trambouze (l.c.) (figure 14) ainsi que celle de l'activité catalytique (courbe 1, figure 16), en fonction de la température de traitement préalable, elles donnent des courbes d'aspect si proche l'une de l'autre que si l'on trace la courbe (1) de la figure 20 représentant l'acidité de Lewis en fonction de l'activité

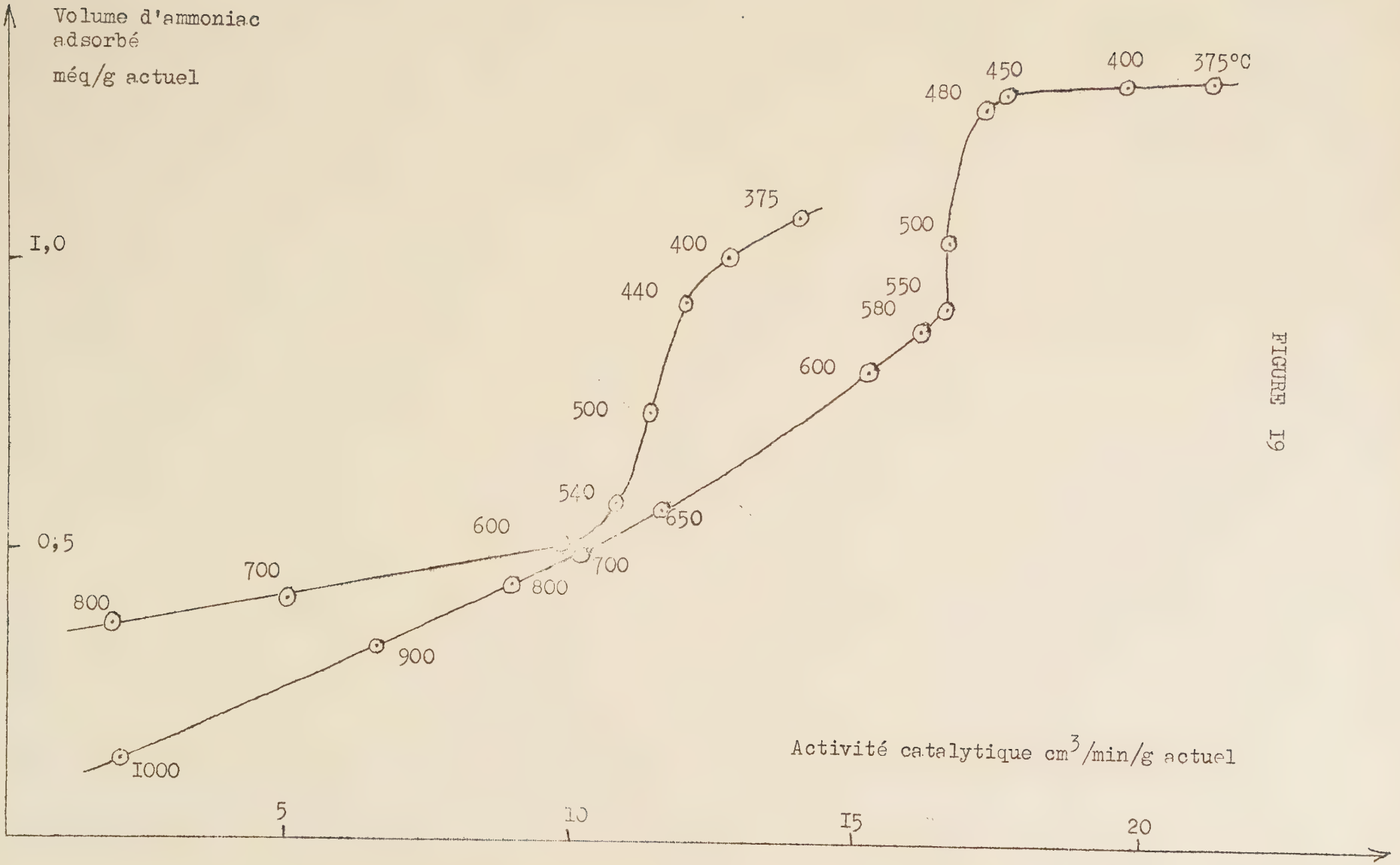

Volume d'ammoniac adsorbé
méq/g actuel
I,0
0;5
800
700
600
540
500
440
400
375
480
450
400
375°C
500
550
580
600
650
700
800
900
I000
5
I0
I5
20
Activité catalytique cm³/min/g actuel

FIGURE I9

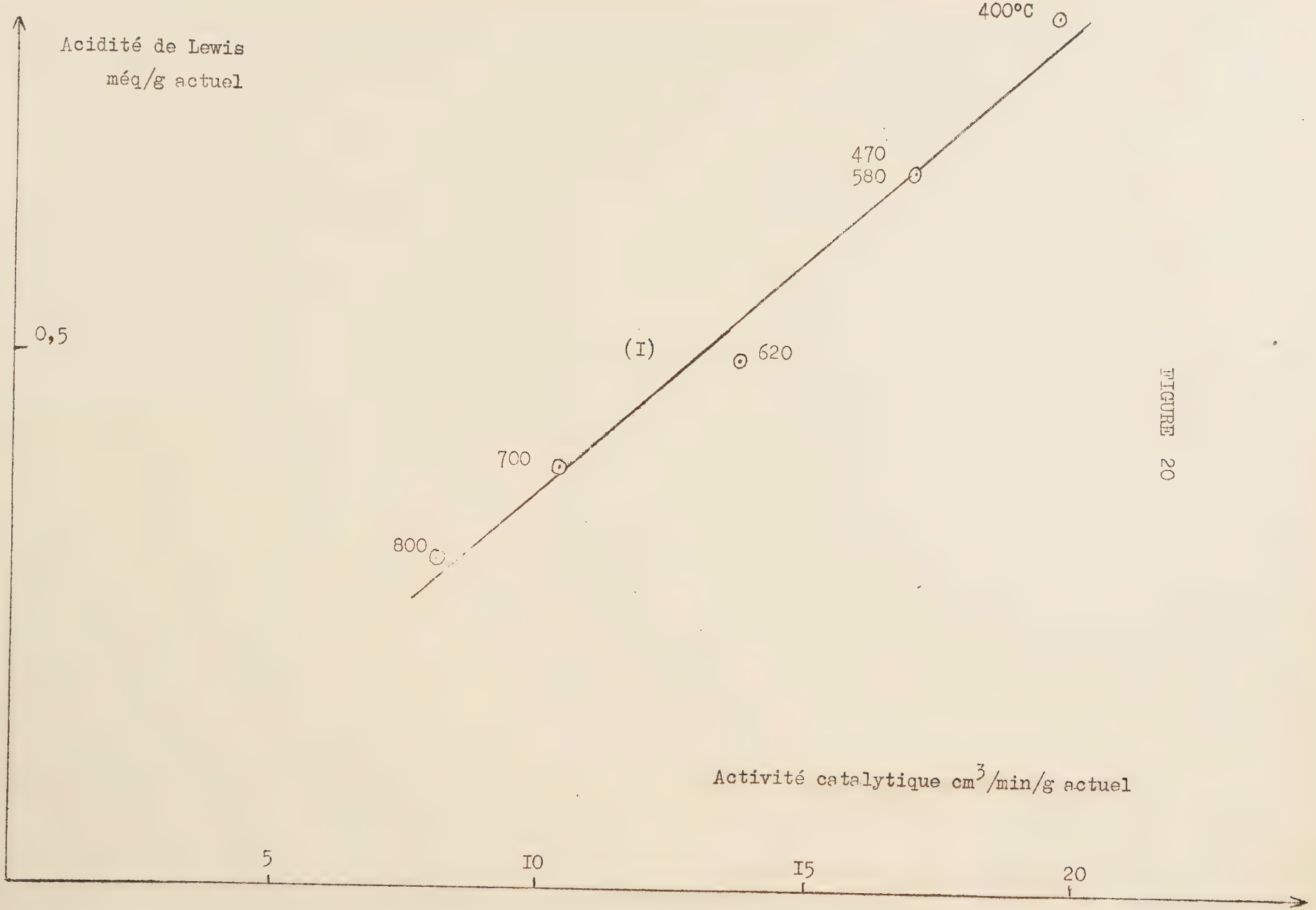

Acidité de Lewis
méq/g actuel
0,5
400°C
470
580
620
(I)
700
800
Activité catalytique cm3/min/g actuel
5
I0
I5
20

FIGURE 20

catalytique, on obtient sensiblement une droite (catalyseur A chauffé une demi-heure dans l'air à différentes températures).

Ce dernier résultat nous permet d'affirmer que les sites acides de Lewis sont responsables de l'activité catalytique au moins dans le cas du catalyseur et de la réaction étudiés.

CONCLUSIONS GENERALES

Le but poursuivi au cours des études que nous venons d'exposer était d'examiner les évolutions physiques et chimiques des gels mixtes silice alumine lors de leur utilisation comme masse de contact dans le craquage des hydrocarbures.

Les catalyseurs que nous avons étudiés sont des solides micro-poreux de grande surface spécifique; mais tandis que le rayon moyen de pores s'accroît par chauffage dans l'air à 700°, la surface spécifique s'effondre après traitement thermique dans l'air à 800°C, toutefois cette température critique s'abaisse à 600°C, si le traitement thermique est effectué en présence de vapeur d'eau.

L'analyse thermique différentielle nous a permis de mettre en évidence une transformation exothermique irréversible vers 600°C. La première hypothèse qui vient à l'esprit est que la transformation à l'état solide, mise en évidence ici, est de nature purement structurale. Cependant la diffraction des rayons X ne permet de déceler quelques raies de cristobalite qu'après un chauffage à 800°C. On pourrait néanmoins admettre un préarrangement dans l'état amorphe, qui se traduirait bien par la thermicité observée, mais de nombreux faits militent en faveur d'une autre hypothèse.

En effet, si l'on considère que cette transformation est inhibée par un cation fixe, donc qu'il n'y a plus de protons susceptibles de réagir avec les -OH voisins, qu'elle se traduit par un ralentissement du départ d'eau, par une baisse importante de l'acidité de Lewis, et qu'enfin elle est exothermique, on peut formuler l'hypothèse que l'on a affaire à l'autoneutralisation d'une certaine forme d'acidité. Cette neutralisation serait dûe à

l'eau provenant du solide lui-même, c'est-à-dire à celle formée par ses oxhydriles libres et ses protons. On s'explique alors "l'effet catalytique" de la vapeur d'eau qui retardant la déshydratation du gel laisse à l'eau le temps de réagir, et pour la raison contraire, l'effet "inhibiteur" du vide ou d'un cation fixe qui supprime le proton.

Les sites acides susceptibles d'être neutralisés n'apparaissent qu'au cours du chauffage et sont vraisemblablement des centres de Lewis car si l'acidité protonique varie peu au voisinage du point de transformation, l'adsorption d'ammoniac et l'acidité de Lewis subissent une brutale diminution. En outre la neutralisation n'aurait lieu qu'à une température à laquelle certains -OH commencent à migrer[93], enfin ces centres doivent présenter une activité très grande car leur disparition se traduit par une baisse importante de l'activité dégradante.

Nous pouvons alors imaginer le mécanisme suivant:

1°) Au cours du chauffage, les protons du gel acide s'unissent aux -OH voisins et cette déshydratation crée les centres acides de Lewis comme Trambouze, de Mourgues et Perrin[19] l'ont déjà suggéré.

2°) A une température voisine de 550°C, les -OH solidement retenus dans la masse commencent à migrer, se libèrent de l'édifice, mais parvenus à la surface se fixent avec un fort dégagement d'énergie sur les centres de Lewis qu'ils neutralisent.

Il ressort de ce que nous venons d'exposer que l'acidité de Lewis apparaît puis est détruite en tout ou partie au cours du chauffage des gels silice alumine. Il est donc logique d'admettre que la transformation(neutralisation) mise en évidence agit sur l'activité catalytique en tant qu'elle représente une variation de l'acidité structurale.

Dans un acte chimique simple tel que celui de la dégradation du cumène (coupure d'une liaison C-C), il est difficile d'admettre la nécessité de deux types de centres, à moins que

ceux-ci ne se différencient par leur "force". Toutefois selon Krause[94] ce serait le mécanisme de Lewis qui prédominerait.

Quoiqu'il en soit, on peut appliquer au craquage du cumène deux schémas où interviennent l'un et l'autre type d'acidité.

Centre de Lewis

$$C_3H_7\text{-}C_6H_5 + L \longrightarrow H{:}L + C_3H_6 + C_6H_5^+$$

$$C_6H_5^+ + H{:}L \longrightarrow C_6H_6 + L$$

Centre de Brönsted

$$C_3H_7\text{-}C_6H_5 + HB \longrightarrow C_3H_7^+ + C_6H_6 + B^-$$

$$C_3H_7^+ + B^- \longrightarrow C_3H_6 + HB$$

Ces deux schémas peuvent avoir lieu simultanément avec des énergies d'activation différentes selon la probabilité d'existence des ions carbonium[95] issus du radical propyle ou benzyle. Cependant, la similitude des courbes d'acidité structurale et d'activité catalytique en fonction de la température de traitement nous incline à admettre la prédominance des centres acides de Lewis, donc du premier mécanisme.

Références Bibliographiques

(1) Cracking, Traduction proposée craquage; Revue générale des sciences (1958) 65, 185

(2) BOYLER D,MAERKER J.B,SCHALL J.W. Petroleum Refiner(1957) 36,5,213

(3) Brevet d'invention (1949) N° 996.302
" " (1956) N° 1.149.307
U.S. Patent (1958) N° 2.839.475

(4) PRETTRE M. Chimie Moderne (1958) III, 20, 217

(5) BRUNAUER S,EMMETT P.H,TELLER E,J.Am.Chem.Soc.(1938) 60, 309

(6) BARRETT W.T,JOYNER,HALLENDA J.Am.Chem.Soc. (1951) 73, 373

(7) PIERCE J.Phys.Chem. (1953) 51, 149

(8) INNES W.B. An.Chem. (1957) 29, 1069

(9) TEICHNER S. Thèse Lyon (1950)

(10) CARTERET Y. Thèse Paris (1955)

(11) RIES H.E. Adv.in Catalysis (1952) IV 88

(12) BARRETT W.T,SANCHEZ M.G,SMITH J.G,Adv.in Catalysis(1957) IX,551
Erd-öl und Khole(1957) 10,3,168

(13) RAMSER J.H,HILL P.B. Ind.Eng.Chem. (1958) 50, 117

(14) ADAMS C.R,VOGE H.H. J.Phys.Chem. (1957) 61, 722

(15) SCHLAFFER W.G,MORGAN C.Z,WILSON J.N,J.Phys.Chem.(1957) 61, 714

(16) de MOURGUES L. Thèse Lyon (1956)

(17) DOBYCHIN D.P,TSELLINSKAYA T.F,Dokl.Akad.Naouk(1956) 109, 351

(18) MAATMAN R.W,PRATER C.D, J.Phys.Chem. (1959) 63, 1312

(19) TRAMBOUZE Y,de MOURGUES L,PERRIN M, C.R. (1953) 236, 1023
" " " J.Chim.Phys. (1954) 51,11-12, 723

(20) ALEXANDER J,SCHIMP H.G, Natl.Petrol.News(1944)36,31, R 537
ALEXANDER J. Proc.Am.Petrol.Inst.(1947)27,III,51

(21) MILLS G.A,BOEDEKER E.R,OBLAD AG,J.Am.Chem.Soc.(1950) 72, 1554

(22) PLANCK C.J,NACE D.M Ind.Eng.Chem. (1955) 47, 2374

(23) PRATER C.D,LAGO R.M. Adv.in Catalysis(1956) VIII, 293

(24) WEISZ P.B,PRATER C.D. Adv.in Catalysis(1954) VI , 143

(25) MAATMAN R.W,LAGO R.M,PRATER C.D,Adv.in Catalysis(1957) IX, 531

(26) STONE R.L,RASE H.F. An.Chem. (1957) 29, 1273

(27) OBLAD A.G,MILLIKEN T.H,MILLS G.A, Adv.in Catalysis III,199,(1951)
Revue Inst.Fr.du Pétrole VI,10,343, (1951)

(28) ROY R,OSBORN E.F. Am.Mineralogist(1954) 39, 853

(29) WEST R.R,GRAY T.J. J.Am.Ceram.Soc.(1958) 41, 4, 132

GRAY T.J. J.Phys.Chem. (1957) 61, 1341

(30) WIEGMANN J,HORTE C.H. Z.Anorg.Chem. (1956) 286, 268

Naturwiss. (1956) 43, 9

Silikat Teknik (1956) 7 , 417

(31) HEDWALL Einführung in die Festkörperchemie (1952) 182.Friedr. Vieweg; Braunschweig.

(32) DEMEDIUK T, COLE W.F Nature (G.B.) (1958) 181, 1400

(33) GAYER F.H. Ind.Eng.Chem. (1933) 25, 1122

(34) SHEUMANN W.W.,RESCORA A.R., Oil and Gas J. (1947) 46, 28, 231

(35) GRENALL A. Ind.Eng.Chem. (1949) 41, 1485

(36) MAEHL Ind.Eng.Chem.(An.Ed.)(1940) 12, 24

(37) PLANCK C.J. Anal.Chem. (1952) 24, 1304

(38) MILLIKEN T.H,MILLS G.A,OBLAD A.G,Disc.Faraday Soc.(1950) 8, 279

(39) TAMELE M.W. Disc.Faraday Soc.(1950) 8, 270

(40) WALLING C. J.Am.Chem.Soc. (1950) 72, 1164

(41) JOHNSON O. J.Phys.Chem. (1955) 59, 827

(42) BENESI H.A. J.Am.Chem.Soc. (1956) 78, 5.490
J.Phys.Chem. (1957) 61, 970

(43) SANDER H,KLOPPEL B. Chem.Teknik. (1958) 10, 8, 476

(44) CHESSICK J.J,ZETTELMOYER A.C., J.Phys.Chem. (1958) 62, 10,1217

(45) TRAMBOUZE Y. C.R. (1951) 233, 648

(46) ESCARD J. J.Chim.Phys. (1954) 51, 638

(47) MAPES, EISCHENS R.P., J.Phys.Chem. (1954) 58, 1059

EISCHENS R.P., Adv.in Catalysis(1958) X, 27-29

(48) RICHARDSON R.L,BENSON S.W. J.Phys.Chem. (1957) 61, 405

(49) VOLTZ S.E,WELLER S.W. J.Phys.Chem. (1958) 62, 572

(50) EYRAUD Ch,LENOIR J,CORBET F., C.R. (1959) 248, 1825

(51) FRIPIAT J.J, Bulletin du Groupe Français des Argiles(1957)IX,4,23

(52) Mc AULIFFE,HENDRICKS Proc.Soil Science Am.Soc.(1947)XII,119

(53) HALDEMAN R.G,EMMETT P.H., J.Am.Chem.Soc. (1956) 78, 2917

(54) BITHEPAZ Yu A. J.Genie Chimique(U.R.S.S.)(1947)17,199

(55) BALLOD A.P,PATSEVITCH I.V,FELDMAN A.S,FROST A.V, Dokl.Akad.Naouk. (1951) 78,509

(56) MANTIN,BRAUMAN P. J.Chim.Phys. (1954) 51, 649

(57) DANFORTH J.D. J.Phys.Chem. (1954) 58, 1031

DANFORTH J.D,MARTIN D.F. " " (1956) 60, 422

(58) TOPCHIEVA K.V,MOSKOVSKAIA I.F. Dokl.Akad.Naouk.(1958) 123,891

(59) WEISS H.G,SHAPIRO I., J.Am.Chem.Soc. (1958) 80, 13, 3191

(60) HENSLEY A.L,BARNEY J.E. J.Phys.Chem. (1958) 62, 1560

(61) APPELL H.R,BERGER C.V Ind.Eng.Chem. (1958) 50,9,II,1330

(62) HOLM V.C.F,BAILEY G.C,CLARK A. J.Phys.Chem. (1959) 63, 2, 129

(63) NAGEOTTE G. Thèse 3ème Cycle(Catalyse)Lyon(1959)

(64) ANTIPINA T.V,NORKINA R.S. Viestnik Mosk.Univers.(1958) 4, 197

(65) GRENALL A Ind.Eng.Chem. (1949) 41, 1485

(66) TOPCHIEVA K.V,PANTCHENKOV G.M,KALIKO A.M,AGAFONOV A.V,PIGUSOVA I I, KAMAKIN N.M,MIRSKY Ya V. Vth World Petroleun Congress.N-Y(1959) Section III, Paper 10.

(67) TRAMBOUZE Y,PERRIN M,WEILL J-L,PRETTRE M, C.R.(1958) 247, 998

(68) TRAMBOUZE Y,PERRIN M,WEILL J-L,PRETTRE M, C.R.(1959) 248, 228

(69) WEILL J-L. Thèse 3ème Cycle(Catalyse)Lyon(1959)

(70) TRAMBOUZE Y,PERRIN M,WEILL J-L,BARTHOMEUF D,PRETTRE M.,à paraître Paris (1960) IIème Congrès International de Catalyse

(71) TRAMBOUZE Y,de MOURGUES L,PERRIN M.,Adv.in Catalysis(1957),IX,544

(72) THOMAS G.L. Ind.Eng.Chem. (1949),41, 2564

(73) HANSFORD R.C. Ind.Eng.Chem. (1947) 39, 7, 849

(74) HONDA Sci.Rep.Tohoku Imp.Univ.(1915) 4 , 97

GUICHARD Bull.Soc.Chim.Fr.(1925) 37, 63 et 381

ENGELHARD Ph. Thèse Lyon (1959)

(75) BRUNAUER S,DEMMINGS L.S,DEMMINGS W.E,TELLER E, J.Am.Chem.Soc.(1940) 62, 1723

(76) LE CHATELIER Bull.Soc.Fr.Miner.(1887) 10, 204

(77) TRAN HUU THE Thèse Lyon (1955)

(78) TURLIER P. Thèse Lyon (1959)

(79) KERR, KULP. Am.Mineralogist.(1948) 33, 387, 419

(80) SABATIER C.R. (1952) 235, 574

(81) TRAMBOUZE Y. C.R. (1950) 230, 1169
Thèse Lyon (1950)

(82) RAMACHANDRAN, BATTACHARYYA , J.of Scient.and Research.(1954) 13 A8 , 365-72

(83) ZEDEK S,HYNEK S,BARTAKOVA Z.,Silikaty Ceskosl.(1957) 1, 2, 151

(84) WEST R.R. J.Am.Ceram.Soc. (1954) 37, 5, 221

(85) STONE R.L. J.Am.Ceram.Soc. (1952) 35, 76 et 90

(86) MAZIERE Ch. C.R. (1959) 248, 2990

C.R. (1959) 249, 540

(87) MITCHELL B.D,MACKENZIE R.C. Clay Mineral Bull;(1959) 4, 21-31

(88) HANAVALT J.D,RINN,FREVEL,Ind.Eng.Chem.(An.Ed.)(1938) 10, 9,457-512

(89) WEBB A.N. Ind.Eng.Chem. (1957) 49, 2, 261

(90) JANDER W. Z.Anorg.Chem. (1930) 191, 171

(91) JURINAK J.J,VOLMAN D.H. J.Phys.Chem. (1959) 63, 9, 1373

(92) PERRIN M. Bull.Soc.Chim.Fr.(à paraître)

(93) WEISS H.G,KNIGHT J.A,SHAPIRO I,J.Am.Chem.Soc. (1959) 81, 1823

(94) KRAUSE A. Ind.Eng.Chem. (1959) 51, 11, 1358

(95) WHITMORE F.C. Ind.Eng.Chem. (1932) 26, 94

TABLE DES MATIERES

Pages

Introduction 1

Chapître Premier

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CATALYSEURS SILICE ALUMINE ... 5

I. Etude des propriétés physiques superficielles..... 6

II. Activité catalytique et Propriétés chimiques 8

1°) Activité catalytique 8
2°) Structure, propriétés chimiques "acides" et hypothèses sur la constitution des sites catalytiquement actifs.... 11

A/- Structure 11
B/- Propriétés chimiques "acides" 13
C/- Hypothèses sur la constitution des sites actifs..... 19

Chapître Deuxième

ETUDE DE LA TEXTURE DES GELS MIXTES 23

I. Etude Thermogravimétrique 24

II. Isothermes d'adsorption d'azote .

a)- Détermination des rayons de pore 28
b)- Calcul des surfaces spécifiques 31

Chapître Troisième

ETUDE DE LA STRUCTURE DES CATALYSEURS 34

I. Analyse thermique différentielle

A/- Analyse thermique classique 34

a) Principe de la méthode et techniques expérimentales 34
b) Application de l'analyse thermique à l'étude des catalyseurs silice alumine 36
c) Etude par analyse thermique de gels mixtes préalablement traités en présence de vapeur d'eau 39
d) Remarques sur la nature des thermocouples 41

B/- Analyse thermique différentielle sous vide et en atmosphère contrôlée 43

II. Diffraction des Rayons X 47

Chapître Quatrième

Pages

ETUDE DE L' "ACIDITE" 51

I. Mesure de l'acidité protonique 51

II. Mesure de l'acidité par adsorption d'ammoniac 54

III. Mesure de l'acidité de Lewis 64

Conclusions 65

Chapître Cinquième

ETUDE DE L'ACTIVITE 68

I. Mesure des énergies d'activation de trois catalyseurs..... 69

II. Etude de l'activité de catalyseurs ayant subi des traitements thermiques et hydrothermiques 73

III. Interprétation des Résultats 75

Conclusions Générales 83

Références bibliographiques 86

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

UTILISATION DES RADIATIONS EN CATALYSE HETEROGENE

Vu
Les Membres du Jury ,

M.PRETTRE
CH.EYRAUD
J-C.MERLIN
Y.TRAMBOUZE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences

H.GAUTHIER

Vu et accordé le permis d'imprimer
LYON, le 19 Mars 1960

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,

A. ALLIX